

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y DE FLUIDOS



PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL SUPERIOR

**Modelización 1+1D de una pila de
combustible tipo DMFC**

Autor: Luis Guillermo Moscoso Lembcke

Director: Juan Sánchez Monreal

Abril 2014

Resumen

Este proyecto se centra en la modelización del funcionamiento de una pila de combustible de metanol, "Direct Methanol Fuel Cell", mediante un modelo 1+1D programado en Matlab que simplifica los cálculos elaborados en otra modelización 3D simulado en Fluent [3].

El modelo 1+1D considera una división de la pila mediante la segmentación del canal, teniendo una estructura de apilamiento de capas con las mismas dimensiones de un segmento del canal, que nos permite considerar cada división como pilas independientes configuradas en paralelo, pero con distintas condiciones de entrada de combustible.

En otra dirección, moviéndonos a través del canal, realizamos los cálculos considerando la cantidad de combustible que se consume en cada sección de la pila para poder saber la nueva concentración que viaja a través del canal de la siguiente sección.

Para realizar la modelización de una manera eficaz, hemos tenido que considerar diversas ecuaciones y correlaciones que justifican cada parámetro involucrado en la pila, y buscar la manera en la que están relacionadas entre sí para una correcta programación mediante el uso de Matlab.

Al realizar una simplificación de un modelo 3D, también cometemos ciertos errores, principalmente en temas de transporte debidos a la distribución de la concentración de metanol, pero durante la investigación hemos conseguido encontrar nuevas ecuaciones que nos proporcionan resultados más aproximados al modelo real, solventando los problemas de transporte lo mejor posible.

Agradecimientos

Tras el tiempo invertido en realizar este proyecto, me gustaría agradecer a muchas personas que hicieron posible que llegue a este momento, a finalizar el último paso en mi camino a convertirme en un ingeniero.

Tengo mucho por agradecerle a Dios, por poner en mi camino a grandes personas que me apoyaron en cada etapa y permitirme llegar hasta aquí.

Quiero agradecer a la persona con la que más tiempo he compartido durante la realización de este proyecto, director de mi proyecto, Juan Sánchez Monreal, quien siempre tuvo tiempo para ayudarme en la programación del proyecto y resolver todas las dudas que me surgían durante mi avance. Fueron muchas las horas que dedicaste en ayudarme y por ello siempre te estaré agradecido.

También quiero agradecer al Dr. Marcos Vera Coello, quien desde el primer momento en que solicité su ayuda en el proyecto, no dudó en brindármela y me facilitó las cosas para poder obtener una beca de colaboración y ha conseguido motivarme y exigirme para poder finalizar este proyecto.

Además agradecer a todos los profesores que me han transmitido el conocimiento que ahora adquiero, de cada uno he podido aprender cosas diferentes que han contribuido en convertirme en ingeniero.

Agradezco también a los amigos que conocí en la universidad, que siempre me apoyaron durante estos años, tanto en tiempo de ocio como de estudio. Amigos de verdad con los que comparto buenos recuerdos durante estos años y seguiré manteniendo el contacto cuando nuestro futuro profesional nos obligue a cambiar de caminos.

A mis padres por su paciencia y permitirme poder iniciar la carrera en un país distinto, pudiendo así aprovechar estos años de aprendizaje en la universidad. A mis hermanos por sus buenos deseos. También al resto de mi familia con quienes he estado muy unido, en especial a mi abuela Delia, mis tíos y mis primos con los que he vivido durante muchos años, quienes nunca dejaron de creer en mí y a pesar de la distancia siguen pendientes de mi avance.

Por último agradecer a todas las personas que conocí en el pasado que influyeron en convertirme en la persona que ahora soy, en ayudarme en ser mejor persona y poder alcanzar mis objetivos. Los amigos que quedaron en el pasado y con los que aún puedo mantener contacto.

Un agradecimiento especial a cada uno de ellos.

Índice de contenido

Resumen.....	1
Agradecimientos	3
Lista de figuras	7
Lista de tablas.....	9
Nomenclatura:	11
1. Introducción.....	15
1.1. Introducción a las pilas de combustible	15
1.1.1. Surgimiento de las pilas de combustible:.....	16
1.1.2. Funcionamiento de las pilas de combustible:	18
1.1.3. Geometría de las pilas tipo PEM:.....	21
1.1.4. Curva de Polarización	23
1.1.5. Corriente Límite.....	24
1.2. Introducción a las pilas DMFC.....	25
2. Objetivos del modelo	27
3. Formulación del problema	29
3.1. Modelo 3D en el canal y la capa de difusión de gases del ánodo:.....	31
3.1.1. Campo Fuido:.....	31
3.1.2. Distribución del metanol:.....	32
3.1.3. Condiciones de contorno:.....	32
3.2. Modelo 1D en el ánodo en la dirección transversal de la pila	34
3.2.1. Distribución del metanol en el ánodo:	34
3.2.2. Condiciones de contorno:.....	34
3.2.3. Trasferencia másica del metanol en la capa de difusión de gases del ánodo: .	35
3.2.4. Convección en el ánodo:	36
3.2.5. Balance de masa de metanol en la capa catalítica del ánodo:	39
3.2.6. Crossover del metanol:.....	39
3.3. Modelo 1D en el cátodo en la dirección transversal de la pila	41
3.3.1. Distribución del metanol en el ánodo:	41
3.3.2. Condiciones de contorno:.....	41
3.3.3. Transporte de O_2 en el cátodo:	42
3.3.4. Balance de masa de O_2 en la capa catalítica del cátodo:	42
3.4. Reacciones electroquímicas en la pila	43

3.4.1.	Ecuación para la tensión de la pila:.....	43
3.4.2.	Oxidación electroquímica de metanol en el ánodo:	43
3.4.3.	Reducción electroquímica del O_2 en el cátodo:	44
3.5.	Modelo 1D en la dirección del canal.....	46
3.6.	Spatial Smoothing en los canales de flujo	48
4.	Proceso de resolución del problema.....	51
4.1.	Situación de la pila en una sección transversal	51
4.2.	Corriente límite en el ánodo	56
4.3.	Situación de la pila en dirección del canal	57
4.4.	Constantes físicas, de transporte, cinéticas y parámetros de diseño	58
5.	Análisis de resultados	59
5.1.	Presentación de resultados	59
5.1.1.	Resultados de la simulación 1+1D:	59
5.1.2.	Comparación del modelo 1+1D con el modelo 3D:.....	62
5.1.3.	Comparación del modelo 1+1D con un modelo 1+1D aplicando “spatial smoothing” en el cátodo:	65
5.1.4.	Corrientes límite de los modelos:	67
5.2.	Discusión	68
6.	Conclusiones y trabajos futuros	73
	Bibliografía	75
	Anexo: Derivadas utilizadas en el proceso iterativo	77

Lista de figuras

Figura 1: Experimento de Grove	16
Figura 2: Pila de Combustible alcalina utilizada en el programa APOLLO de la NASA	17
Figura 3: Pila de combustible de electrolito alcalino utilizada en transbordadores modernos .	17
Figura 4: Esquema de funcionamiento de una pila tipo PEM	19
Figura 5: Pila de combustible generando electricidad de corriente continua en un solo paso [2]	19
Figura 6: Esquema interno de una pila de combustible tipo PEM, usando hidrógeno como combustible.....	21
Figura 7: Curva de polarización con 3 regiones distinguidas	23
Figura 8: Corriente Límite en la curva de polarización.....	24
Figura 9: Pila de combustible alimentada por metanol	26
Figura 10: Esquema de funcionamiento de la pila DMFC	26
Figura 11: Representación esquemática de los dominios de modelado cubiertos por los modelos 1D y 3D que muestra el sistema de coordenadas, y la notación de algunas dimensiones. Arriba: vista lateral; Abajo: vista en sección transversal [3].....	30
Figura 12: Parte del canal con los flujos de combustible	46
Figura 13: Imagen del movimiento del fluido y la corriente en la capa de difusión de gases y el plato bipolar. [4].....	48
Figura 14: Correlación para el factor de corrección [4]	49
Figura 15: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125\text{M}$, 0.25M , 0.5M y 1M . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).	60
Figura 16: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $C_{in}=0.5\text{M}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}\text{C}$, 60°C , 70°C , 80°C y 90°C . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).	60
Figura 17: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $C_{in}=0.5\text{M}$, $T=80^{\circ}\text{C}$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5\text{mm/s}$, 1mm/s , 2mm/s , 4mm/s y 8mm/s . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).	61
Figura 18: Curvas de polarización a $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125\text{M}$, 0.25M , 0.5M y 1M . Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).	62
Figura 19: Curvas de potencia a $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125\text{M}$, 0.25M , 0.5M y 1M . Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).	62
Figura 20: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5\text{M}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}\text{C}$, 60°C , 70°C , 80°C y 90°C . Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).	63

Figura 21: Curvas de potencia a $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).	63
Figura 22: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $T=80^{\circ}C$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5mm/s$, $1mm/s$, $2mm/s$, $4mm/s$ y $8mm/s$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).....	64
Figura 23: Curvas de potencia a $C_{in}=0.5M$, $T=80^{\circ}C$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5mm/s$, $1mm/s$, $2mm/s$, $4mm/s$ y $8mm/s$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).....	64
Figura 24: Curvas de polarización a $T=80^{\circ}C$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125M$, $0.25M$, $0.5M$ y $1M$. Modelo 1+1D sin smoothing(líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing(líneas discontinuas).....	65
Figura 25: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$. Modelo 1+1D sin smoothing(líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing(líneas discontinuas).	66
Figura 26: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $T=80^{\circ}C$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5mm/s$, $1mm/s$, $2mm/s$, $4mm/s$ y $8mm/s$. Modelo 1+1D sin smoothing(líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing(líneas discontinuas).	66
Figura 27: Comparación entre las curvas de polarización obtenidas usando unos mejores parámetros convectivos. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas) .	70
Figura 28: Comparación entre las curvas de potencia obtenidas usando unos mejores parámetros convectivos. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas) .	71

Lista de tablas

Tabla 1: Información sobre las pilas de combustible más comunes [5].	20
Tabla 2: Parámetros utilizados en la correlación de suavización espacial [4].	49
Tabla 3: Constantes físicas, de transporte, cinéticas y parámetros de diseño que participan en el modelo 1D para la acl, mem, ccl, cgdl, cch.....	58
Tabla 4: Corriente límite obtenida variando la concentración de entrada para $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$	67
Tabla 5: Corriente límite obtenida variando la temperatura de funcionamiento para $C_{in}=0.5\text{M}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$	67
Tabla 6: Corriente límite obtenida variando la velocidad de entrada para $C_{in}=0.5\text{M}$ y $T=80^{\circ}\text{C}$	67
Tabla 7: Valores del parámetro convectivo del ánodo obtenido mediante la correlación y el valor que ofrece mejores resultados	70

Nomenclatura:

a	Área de la superficie efectiva del catalizador por unidad de volumen
C	Concentración molar ($mol\ m^{-3}$)
D	Difusividad másica ($m^2\ s^{-1}$)
E	Fuerza electromotriz (V)
F	Constante de Faraday ($C\ mol^{-1}$)
h	Coeficiente convectivo de transferencia másica ($m\ s^{-1}$)
i	Densidad de corriente ($A\ m^{-2}$)
n_d	Coeficiente de arrastre electrosmótico
N	Flujo molar ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)
p	Presión (Pa)
R	Constante universal de gases ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
T	Temperatura (K)
u	Velocidad ($m\ s^{-1}$)
V	Voltaje real de la pila (V)
W	Peso molecular ($Kg\ mol^{-1}$)
x	Coordenada longitudinal del canal (m)
y	Coordenada a través de la altura del canal (m)
z	Coordenada a través de la anchura del canal (m)
δ	Espesor (m)
ϵ	Porosidad
η	Sobrepotencial
κ	Constante experimental
λ	Constante experimental ($mol\ m^{-3}$)

μ	Viscosidad dinámica ($kg\ m^{-1}\ s^{-1}$)
ρ	Densidad ($kg\ m^{-3}$)
σ	Conductividad eléctrica ($S\ m^{-1}$)

Subíndices

a	Ánodo
ach	Canal del ánodo
acl	Capa catalítica del ánodo
$agdl$	Capa de difusión de gases del ánodo
amb	Ambiente
c	Cátodo
cch	Canal del cátodo
ccl	Capa catalítica del cátodo
$cgdl$	Capa de difusión de gases del cátodo
ch	Canal
CO_2	Dióxido de carbono
$cross$	Crossover
d	Drag (resistencia al avance)
e	Electrónico
gdl	Capa de difusión de gases
in	Entrada del canal
m	Metanol
mem	Membrana
pb	Soporte Poroso
O_2	Oxígeno
ref	Valor de referencia

rib Costilla

w Agua

Superíndices

0 Condiciones estándar

eff Valor efectivo

m Metanol

O_2 Oxígeno

w Agua

1. Introducción

Históricamente, la tecnología energética mundial se basa en la energía térmica, mediante el consumo de combustibles fósiles, principalmente el petróleo y sus derivados. Lastimosamente este tipo de producción energética es contaminante, pese a las investigaciones y nuevos medios aplicados para reducir estos efectos. Además, los combustibles fósiles son agotables, se prevé que el petróleo se agote en el año 2030, aunque estas previsiones siempre se ven contradichas por las repentinas apariciones de nuevas fuentes de petróleo.

Con el avance tecnológico, se empezó a aprovechar nuevos tipos de fuente de energía, como por ejemplo la energía nuclear. Mediante la fisión nuclear se consigue abarcar el 6% de la energía consumida mundial. La desventaja de esta tecnología son sus residuos nucleares, los cuales son altamente radiactivos, con vidas medias de desintegración de cientos de años.

La medida que actualmente se está desarrollando y expandiendo con mayor intensidad mundialmente son las fuentes renovables, una tecnología más limpia y respetable con el medio ambiente, y con unas fuentes inagotables de combustible, pero la inversión para aplicar estas tecnologías es muy elevado, esto limita el alcance de ellas.

Con ello aparece una nueva tecnología energética, la tecnología de las pilas de combustible, ya que ofrecen disponer energía de manera eficiente y limpia, partiendo de fuentes naturales. Se basa en la electroquímica en la utilización del hidrógeno proveniente de numerosas fuentes y del oxígeno proveniente principalmente del aire.

1.1. Introducción a las pilas de combustible

Las pilas de combustible inicialmente tenían aplicaciones aeroespaciales debido al elevado coste de implementación, pero según fue evolucionando esta tecnología, fue consiguiendo ampliar su campo de aplicación, llegando a emplearse en cogeneración, aprovechando el calor producido en la reacción química. Actualmente está estudiándose la implementación de esta tecnología en plantas de potencia y vehículos eléctricos.

Pero hay distintos tipos de pila de combustible basadas en distintas tecnologías, con distintas aplicaciones según el tipo de la pila, en este proyecto nos hemos basado en aquellas que utilizan una membrana de intercambio de protones para realizar la reacción electroquímica.

1.1.1. Surgimiento de las pilas de combustible:

Las pilas de combustible son un convertidor de energía electroquímica, que convierte directamente en electricidad la energía contenida en un combustible. La electricidad se obtiene en forma de corriente continua.

En el año 1838, se realizaban los primeros experimentos sobre las pilas de combustible, donde afirmaban la posibilidad de establecer una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores.

Esta idea surgió del físico inglés William Robert Grove, quien publicó un documento en 1839 donde se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino sumergidos en ácido. Al realizar esto, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos. Grove bautizó su invento como Pila de Gas, pero luego de unos años fue denominado “fuel cell” (pila de combustible).

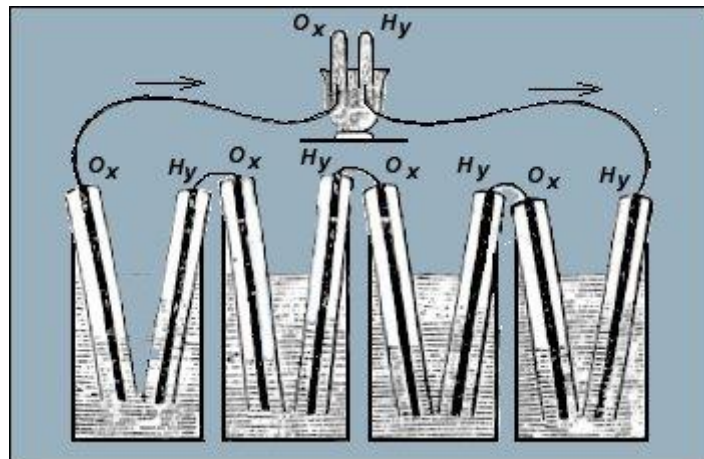


Figura 1: Experimento de Grove

Pero a pesar de este descubrimiento, y la opción de poder explotar mejor esta tecnología, se escogió continuar con la utilización de tecnologías basadas en la combustión, las cuales generaban mayor contaminación que las pilas de combustible, y además presentaban menores rendimientos.

Remontándonos a tiempos más modernos, a finales de los años 50, se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, reemplazando en algunos procesos de combustión.

Con una pila, y una configuración de flujos y concentraciones, podemos alcanzar un cierto rango de tensiones y corrientes obtenidas relativamente bajas, pero para poder alcanzar las especificaciones requeridas a nuestra fuente de potencia se emplea

configuraciones de apilamiento de varias pilas de combustible, en serie y/o paralelo dependiendo de los resultados esperados del conjunto de pilas.

La tecnología de las pilas de combustible fue utilizado inclusive en programas de la NASA, como por ejemplo el programa APOLLO, para abastecimiento de electricidad a todos los componentes electrónicos de las naves y también agua a sus tripulantes.

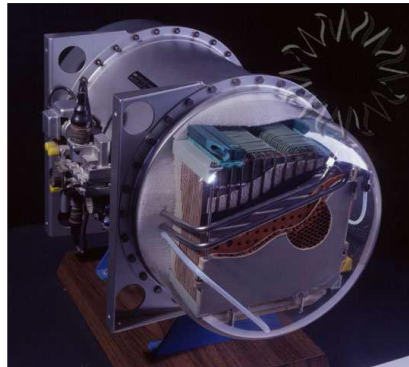


Figura 2: Pila de Combustible alcalina utilizada en el programa APOLLO de la NASA

La pila utilizada en el APOLLO generaba hasta 12 kW, pero era muy rígida, pesando 120kg. Constaba con un apilamiento de 32 celdas conectadas en serie.

En la actualidad se siguen utilizando para transbordadores espaciales modernos.

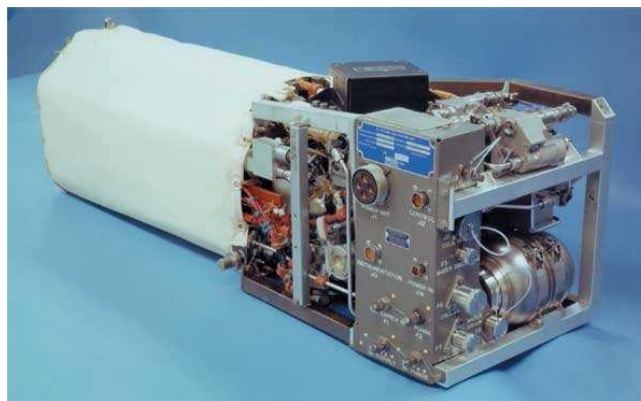


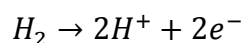
Figura 3: Pila de combustible de electrolito alcalino utilizada en transbordadores modernos

1.1.2. Funcionamiento de las pilas de combustible:

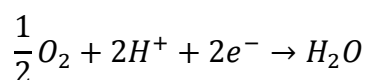
La generación de electricidad se obtiene sin necesidad de combustión como ocurre en otros procesos de generación de energía. En este caso, la obtención es debida a la electro-oxidación del combustible y la electro-reducción del comburente que se producen en distintas zonas de la pila, ánodo y cátodo respectivamente.

Observaremos un ejemplo utilizando hidrógeno como combustible:

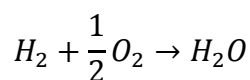
Ánodo:



Cátodo:



En conjunto:



En el ánodo se produce la reacción de oxidación del combustible en la que se liberan electrones los cuales no consiguen atravesar la membrana polimérica, así que deben seguir un circuito externo, en cambio, los protones resultantes de la oxidación sí que atraviesan la membrana y llegan hasta el cátodo donde se produce la reacción con la especie oxidante reducida formando así una especie neutra.

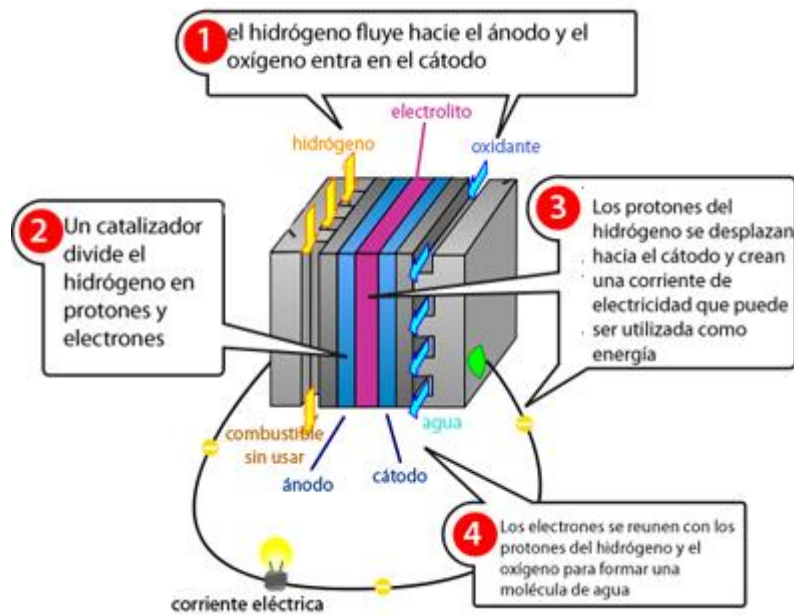


Figura 4: Esquema de funcionamiento de una pila tipo PEM

Además de la electricidad, también obtenemos un calor residual, ya que nuestra pila alcanza elevadas temperaturas al producirse la reacción exotérmicamente. También, la reacción, como hemos observado, se generan moléculas de agua, presentes generalmente en forma de vapor y pequeñas condensaciones.

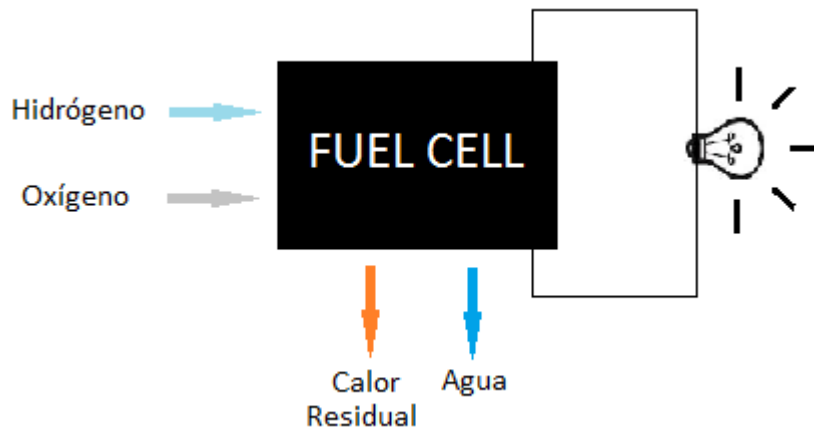


Figura 5: Pila de combustible generando electricidad de corriente continua en un solo paso [2]

Se puede comparar muchas veces las pilas de combustible con las baterías normalmente conocidas, ya que ambas generan una corriente eléctrica continua. Pero las pilas de combustible están continuamente generando corriente eléctrica siempre y

cuando sigamos suministrando combustible; en cambio, las baterías dejan de producir electricidad en cuanto se agotan los reactivos químicos en su interior.

Una gran ventaja de las pilas de combustible, es su rendimiento, ya que es una transformación directa de la energía química a electricidad.

En cambio, en un motor de combustión, realizamos la transformación de energía química a térmica, después la transformamos en mecánica gracias a turbinas, y el movimiento del eje nos genera una energía eléctrica. Todos los procesos intermedios presentan un rendimiento, por lo cual el proceso en conjunto presenta muchas pérdidas de energía.

Existen distintos tipos de pilas dependiendo del combustible empleado y del electrolito. Las más comunes son:

- Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)
- Alkaline fuel cell (AFC)
- Phosphoric acid fuel cell (PAFC)
- Molten carbonate fuel cell (MCFC)
- Solid oxide fuel cell (SOFC)
- Direct methanol fuel cell (DMFC)

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana de Polímero Sólido	Solución Alcalina	Ácido Fosfórico	Carbonatos Fundidos	Óxido Sólido	Membrana de Polímero Sólido
Temperatura Trabajo (°C)	60 – 80	100 – 120	200 – 250	600 – 700	800 – 1000	50 -120
Combustible	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrógeno Gas Natural	Gas Natural	Gas Natural	Metanol
Ventajas	Baja Tª Arranque rápido Baja corrosión y mantenimiento	Mayor eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta H2 con 1% de CO	Reformado interno Cogeneración	Reformado interno Cogeneración	No necesita reformador de combustible
Aplicaciones	Transporte Portátiles Residencial	Espaciales	Generación eléctrica distribuida Automoción	Generación eléctrica	Generación eléctrica	Portátiles

Tabla 1: Información sobre las pilas de combustible más comunes [5].

Las pilas tipo PEM son aquellas que utilizan una membrana polimérica de intercambio de protones, como por ejemplo las pilas PEMFC que usan hidrógeno como combustible y las DMFC que utilizan metanol. Un efecto adverso que ocurre en estas pilas (excepto las de hidrógeno) es que parte del combustible puede atravesar la membrana y reaccionar directamente en el cátodo. Esto produce otros productos que no generan corriente por lo que ese combustible se considera como pérdidas.

1.1.3. Geometría de las pilas tipo PEM:

Nuestras pilas están constituida por un conjunto de capas por la que se mueve nuestro fluido, organizadas de la siguiente manera:

- Canal del ánodo
- Capa de difusión de gases del ánodo
- Capa catalítica del ánodo
- Membrana
- Capa catalítica del cátodo
- Capa de difusión de gases del cátodo
- Canal del cátodo

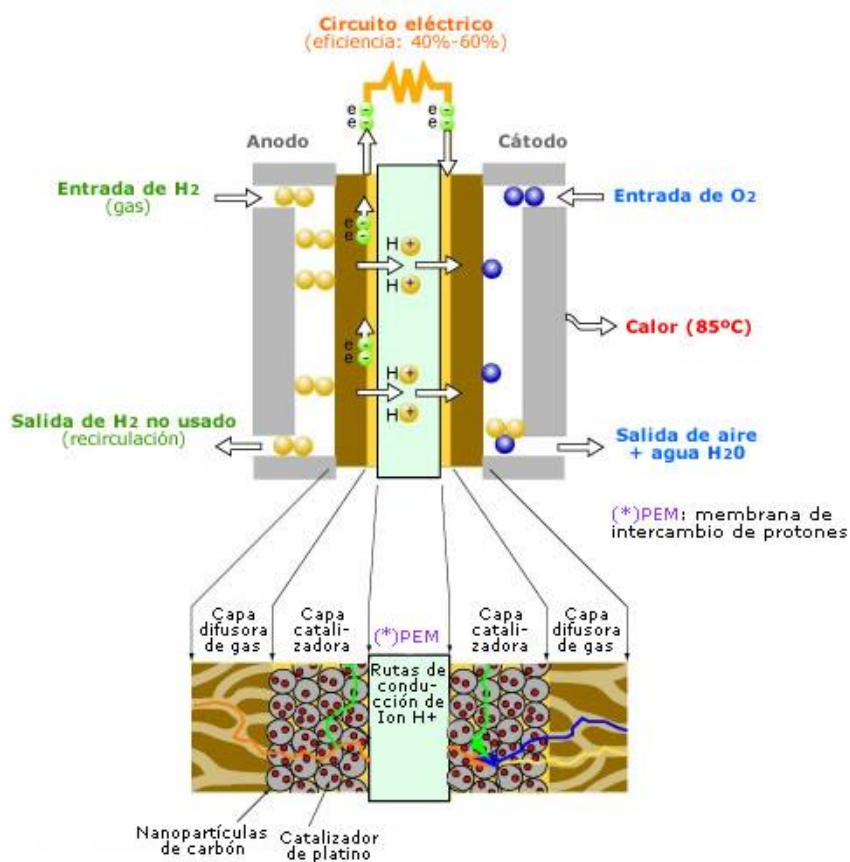


Figura 6: Esquema interno de una pila de combustible tipo PEM, usando hidrógeno como combustible

Capa de difusión de gases:

Se trata de un papel de carbón o una tela de carbono. Conduce el fluido desde el canal hasta la capa catalítica, difundiéndolo a través de él, además ayuda a eliminar el agua y el CO₂ producidos. Mantiene un poco de agua en su superficie para mejorar la conductividad a través de la membrana.

Capa catalítica:

Utilizamos platino en el ánodo y platino de aleación de rutenio en el cátodo. Son los catalizadores más eficaces para reacciones de oxidación y reducción, cuando se dispersa uniformemente en polvo de carbono, aumentan el área de superficie reactiva de manera significativa y proporcionan un catalizador ideal para muchos procesos electroquímicos.

Membrana:

Las membranas son películas poliméricas conductoras de protones, que permiten sólo a los protones del ánodo atravesarla para que puedan reaccionar con el oxígeno del cátodo, eso es la función esencial de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM). Las membranas más utilizadas son las de Nafion.

1.1.4. Curva de Polarización

El rendimiento de la pila de combustible se caracteriza por su curva de polarización, es decir, una gráfica del potencial de la pila frente a la densidad de corriente. Una curva de polarización presenta 3 regiones como se puede observar en la Figura 7:

- A bajas densidades de corriente, el potencial de la pila cae bruscamente como resultado del potencial de activación, esto es debido a la lentitud de las reacciones que tienen lugar en la pila. Como tenemos poca corriente, no tenemos la suficiente energía para iniciar una correcta reacción química entre los reactivos, la transferencia de electrones es baja y parte del voltaje se pierde en compensar la falta de actividad electro-catalítica.
- A densidades de corriente intermedias, el potencial de la pila cae linealmente con la corriente; como consecuencia de las pérdidas óhmicas (es decir, la resistencia eléctrica de la pila). Este efecto se produce debido al transporte de los protones a través de la membrana que generan una resistencia eléctrica, que depende del valor de la conductividad iónica y el espesor de la membrana.
- A altas densidades de corriente, la caída de potencial de las pilas se aparta de la relación lineal con la densidad de corriente, como resultado de las pérdidas por transporte. Se deben principalmente a problemas de transporte de masa de combustible. Esto es debido a que no conseguimos transportar la suficiente cantidad de combustible a la zona de reacción lo que nos genera otras pérdidas. Los electrones, y con ello la corriente, está limitada por la cantidad de combustible proporcionada.

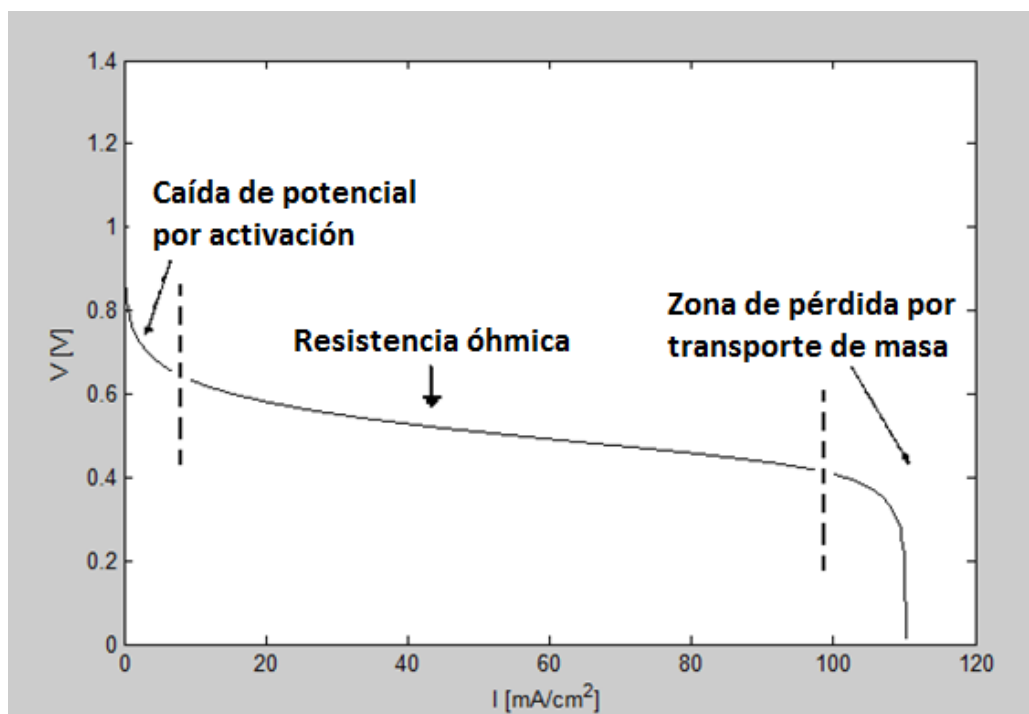


Figura 7: Curva de polarización con 3 regiones distinguidas

1.1.5. Corriente Límite

La corriente límite es el valor máximo que alcanza la corriente de nuestra pila, esto ocurre por problemas de transporte, en el cual nuestra pila se satura y entramos a un periodo de pérdidas de corriente debido a que no aportamos suficiente combustible a la zona de reacción.

Según aumenta la corriente útil generada, nuestro consumo de combustible para convertirla en corriente en la pila también aumenta, y si no somos capaces de alimentarla lo suficiente, entramos a una situación de inestabilidad de la pila, lo que provoca la repentina disminución en el potencial en la pila y con ello también problemas de potencia.

Según nos aproximamos a dicho valor, el sobrepotencial producido en el ánodo aumenta rápidamente consiguiendo que el potencial de la pila disminuya en el mismo ritmo.

En el punto de máxima densidad de corriente, corriente límite, la concentración de reactante en la superficie del electrodo es teóricamente cero; los reactantes son consumidos tan pronto como llegan al electrodo porque todo el combustible ha sido usado en la generación de corriente.

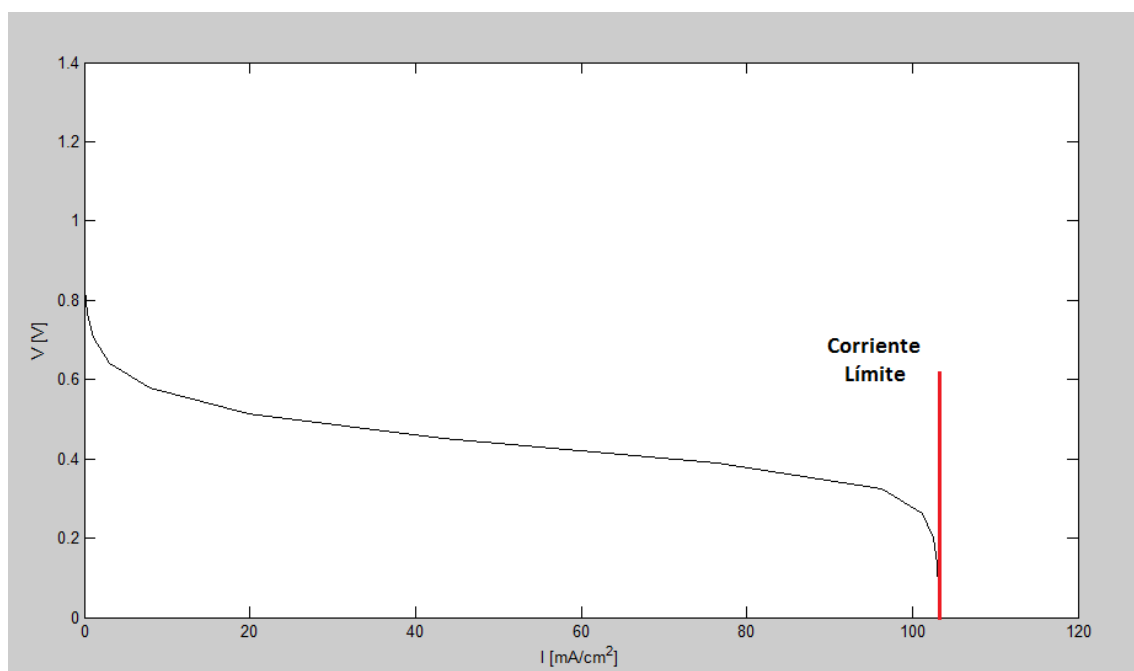


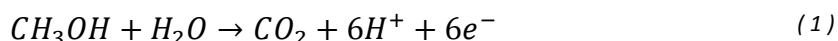
Figura 8: Corriente Límite en la curva de polarización

1.2. Introducción a las pilas DMFC

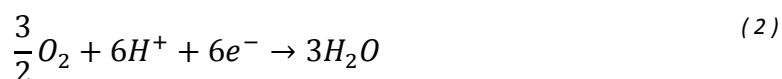
En particular, este tipo de pilas son alimentadas por metanol diluido en el ánodo, mientras en el cátodo se alimentan con aire u oxígeno puro, que puede ser forzado por un ventilador externo o por convección natural.

Dentro de la pila conseguimos la reacción:

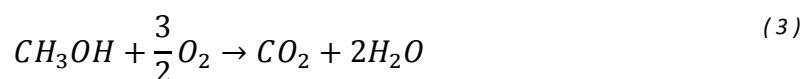
Ánodo:



Cátodo:



En conjunto:



Con un potencial estándar a 25°C de:

$$E_{cell}^0 = 1.21 V$$

Estas pilas presentan un rendimiento del 40%, y pueden trabajar a temperaturas entre 50 y 90°C pudiendo alcanzar 5 kW de potencia.

La ventaja de utilizar el metanol como combustible es que al tratarse de un combustible líquido, es más factible y seguro de manipular con las actuales tecnologías.

Además trabaja a temperaturas relativamente bajas y conseguimos además un arranque rápido del sistema.

Esta tecnología de pilas aún continúa en desarrollo, por ello su implementación aún sigue siendo muy compleja. Además utiliza materiales muy nobles que son escasos y por ello costosos.

Estas pilas son más ligeras comparadas con el resto de pilas, además de ser ecológicas ya que no se crean residuos contaminantes.

Otra importante ventaja de implementar esta pila, es que obtenemos tensiones eléctricas constantes independientemente del estado de la carga.

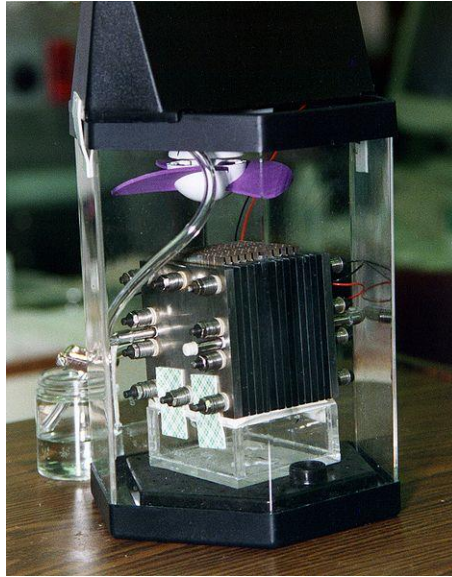


Figura 9: Pila de combustible alimentada por metanol

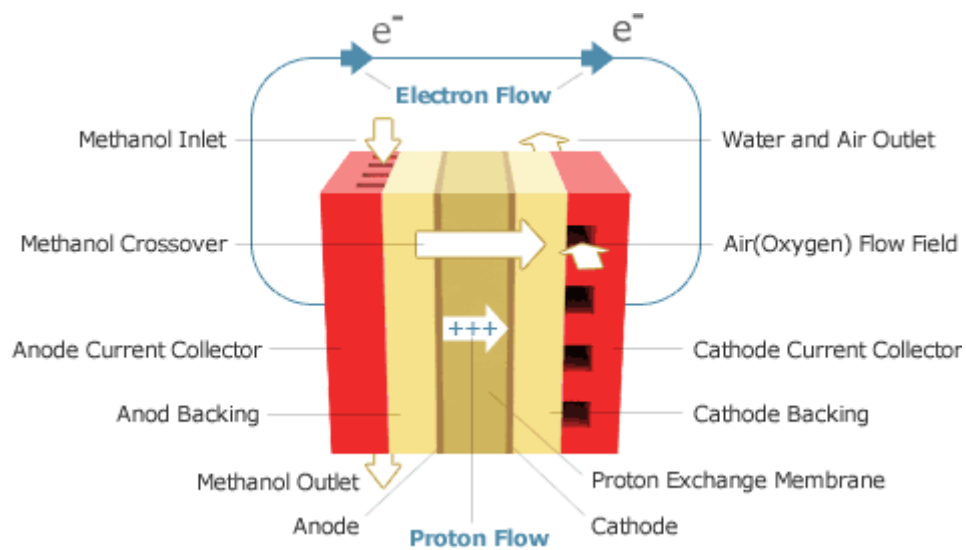


Figura 10: Esquema de funcionamiento de la pila DMFC

2. Objetivos del proyecto

Nuestro modelo busca estudiar el comportamiento de las pilas de combustible tipo DMFC mediante una modelización 1+1D y así conseguimos simplificar el tiempo de cálculo de la modelización de la pila.

Está basado en la publicación del Dr. Marcos Vera Coello, "A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel Kinetics". En la publicación, se han obtenido resultados a partir de una modelización 3D en Fluent, el cual demandaba mucho tiempo de cálculo.

Con una modelización 1+1D, conseguimos realizar los cálculos e iteraciones para poder representar los resultados de la pila, como la curva de polarización, en mucho menos tiempo, entre 1 o 2 minutos.

Debido a la simplificación de los cálculos obtendremos ciertas variaciones con los resultados obtenidos en Fluent, aunque nuestro modelo está orientado a obtener los resultados más próximos a la simulación.

La simplificación aplicada ha sido en dividir el canal en pequeños segmentos y en cada segmento realizamos los cálculos de la pila en una sola dirección. Antes de realizar los cálculos del siguiente segmento, tenemos que actualizar el valor de la concentración en el canal.

Otra simplificación aplicada ha sido en realizar una corrección en la anchura de la pila, para no considerar los efectos que produce la costilla en el transporte del fluido. La costilla generaba zonas de distinta concentración de combustible en la superficie de la capa catalítica.

3. Formulación del problema

Haremos uso del Modelo 3D [3] para que, a partir de él, poder formular el modelado 1+1D.

Ambas modelizaciones utilizan la misma geometría, nomenclaturas y sistema de coordenadas representado en la Figura 11.

- (1) *ach* Canal del ánodo
- (2) *agdl* Capa de difusión de gases del ánodo
- (3) *acl* Capa catalítica del ánodo
- (4) *mem* Membrana
- (5) *ccl* Capa catalítica del cátodo
- (6) *cgdl* Capa de difusión de gases del cátodo
- (7) *cch* Canal del cátodo

En la Figura 11 podemos observar el origen del sistema de coordenadas utilizado en la simulación.

En la vista lateral, observamos la entrada de las especies a la pila, el metanol diluido en agua y el aire, ambos se mueven a través del canal de sus respectivas zonas, en la dirección “x” de la Figura 11.

Según el fluido avanza, parte del fluido es consumido por la capa de difusión de gases, viajando en la dirección “y” (véase la Figura 11). Después de atravesar la capa de difusión de gases, llega la capa catalítica.

Para el modelado, haremos uso de un volumen de control como se aprecia en la Figura 11, que encierra una mitad de porción de canal, y para el resto de capas utiliza una anchura promedio entre el canal y la costilla.

Véase que en la zona del cátodo no consideramos la presencia de la costilla, esto es debido a que los fenómenos ocurridos en el cátodo no son limitantes debido a las grandes concentraciones de oxígeno, véase más adelante en el apartado 3.1.

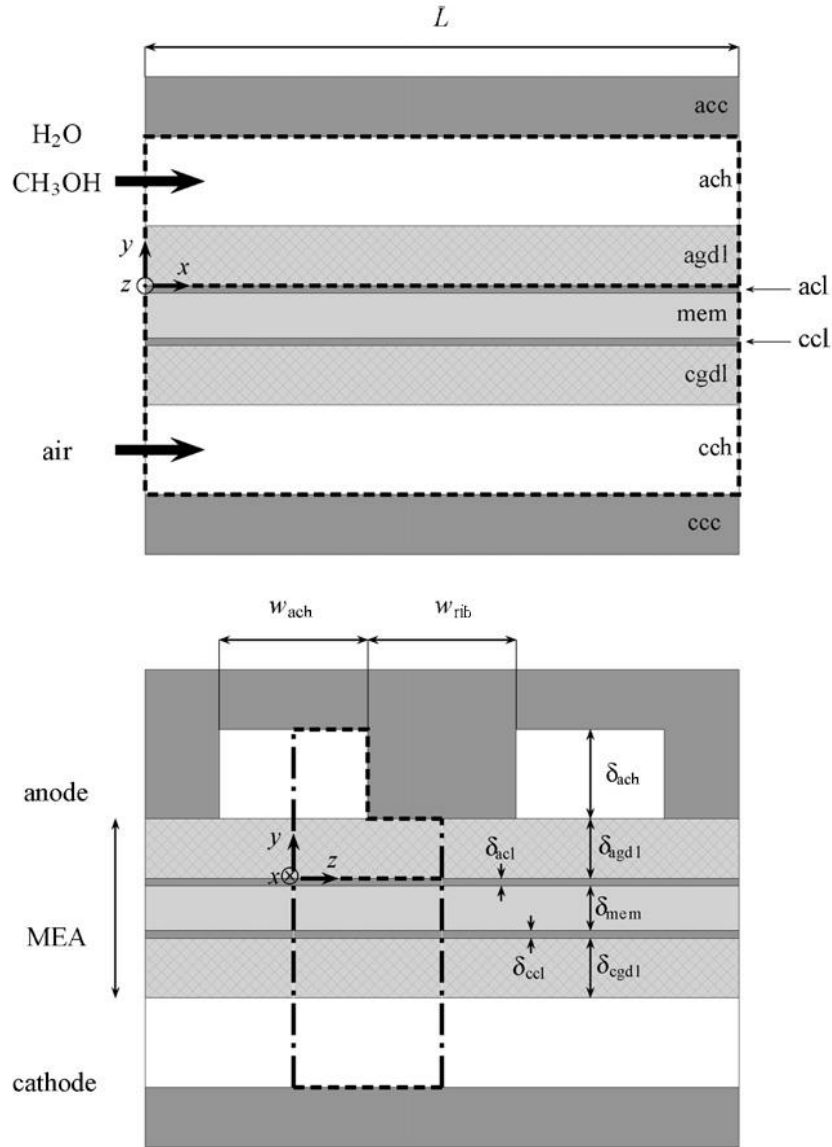


Figura 11: Representación esquemática de los dominios de modelado cubiertos por los modelos 1D y 3D que muestra el sistema de coordenadas, y la notación de algunas dimensiones. Arriba: vista lateral; Abajo: vista en sección transversal [3]

En la Figura 11 también apreciamos el colector de corriente del ánodo (acc) y el colector de corriente del cátodo (ccc), también conocidos como platos bipolares. También vienen reflejadas las dimensiones de la pila.

3.1. Modelo 3D en el canal y la capa de difusión de gases del ánodo:

Procederemos a plantear las ecuaciones que gobiernan en el ánodo de nuestra pila en un modelo 3D obtenido de la bibliografía [3].

No se plantea una modelización 3D para el cátodo ya que el cálculo computacional sería muy elevado y no nos merece la pena. La parte dominante en la complejidad de la pila se encuentra en el ánodo, por ello en esa zona sí que se aplica la modelización 3D. En la zona del cátodo se aplica una modelización 1D (plantada en el punto 3.3), y con ella se obtiene una solución analítica fácil de resolver que predice los resultados obtenidos en esta zona de la pila.

3.1.1.Campo Fuido:

Las ecuaciones de Navier Stokes que rigen el movimiento del fluido incompresible a través de un medio poroso isotrópico pueden escribirse como:

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\rho}{\epsilon^2} (u \cdot \nabla) u = -\nabla p + \frac{\mu}{\epsilon} \nabla^2 u + S_u \quad (5)$$

Podemos suponer un valor de la porosidad en la capa de difusión de gases de $\epsilon_{agdl} = 0.6$ y en el canal del ánodo de $\epsilon_{ach} = 1$.

Debido a las suposiciones que realizados de que la concentración de metanol en el canal de ánodo es muy pequeña, esto no afectará mucho la densidad ni el coeficiente de viscosidad dinámica, entonces los consideraremos contantes para un determinado valor de la temperatura, y vienen determinados por las siguientes expresiones:

$$\rho = 1000 - 0.0178(T - 277.15)^{1.7} \quad (kg \ m^{-3}) \quad (6)$$

$$\mu = 0.458509 - 5.30474 \cdot 10^{-3} T + 2.31231 \cdot 10^{-5} T^2 - 4.49161 \cdot 10^{-8} T^3 + 3.27681 \cdot 10^{-11} T^4 \quad (kg \ m^{-1} s^{-1}) \quad (7)$$

Además en la ecuación de navier Stokes de cantidad de movimiento, vemos la presencia de un término de fuente que representa una resistencia adicional al movimiento presente sólo en campos porosos:

$$S_u = -\left(\frac{\mu}{K}\right) u \quad (8)$$

Donde K es el valor de la permeabilidad isotrópica, cuyo valor para nuestras condiciones es de $K = 10^{-12} \text{ m}^2$.

3.1.2. Distribución del metanol:

Debido a que tenemos una pequeña concentración de metanol en el ánodo, el campo de velocidades se desacopla del campo de concentraciones, que se rige por la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot (u C_m) = D_m^{eff} \nabla^2 C_m \quad (9)$$

Donde D_m^{eff} representa el coeficiente de difusión efectiva del metanol en el agua, y su valor dependerá de si estamos en el canal o en la capa de difusión de gas del ánodo, y vienen dada por las expresiones:

$$\begin{cases} D_{m,ach}^{eff} = 10^{-5.4163-999.787/T} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \\ D_{m,agd}^{eff} = \epsilon_{agd}^{1.5} D_{m,ach}^{eff} \end{cases} \quad (10)$$

3.1.3. Condiciones de contorno:

Para las ecuaciones (4), (5) y (9), es necesario tener unas condiciones de contorno apropiadas para su resolución, en el modelo 3D estas condiciones son:

$$\text{Paredes no permeables: } \vec{u} = 0 \quad \vec{n} \cdot \nabla C_m = 0 \quad (11)$$

Donde \vec{n} es un vector normal, y ∇ representa la operación del gradiente cartesiano.

$$\text{Entrada del flujo en el ánodo: } \vec{u} = U_{ch} \vec{e}_x \quad C_m = C_{m, ch} \quad (12)$$

$$\text{Plano de simetría y salida del canal: } \vec{n} \cdot \nabla \vec{u} = 0 \quad \vec{n} \cdot \nabla C_m = 0 \quad (13)$$

Imponemos otra condición de contorno a la interfaz catalizador / capa de difusión de gases del ánodo, donde definimos el flujo molar de metanol:

$$(\vec{u} C_m - D_m^{eff} \nabla C_m)|_{y=0} \cdot \vec{n} = N_m \quad (14)$$

Que es debido al cruce de metanol y para el consumo de metanol por la reacción anódica, y de la velocidad normal de:

$$\vec{u}|_{y=0} \cdot \vec{n} = \left(n_d^w + \frac{1}{6} \right) \frac{i}{F} \frac{W_w}{\rho} \quad (15)$$

Donde n_d^w es el coeficiente de arrastre electrosmótico del agua, definido como el número de moléculas de agua arrastradas por un ion de hidrógeno moviéndose en la membrana, y su valor viene dado por:

$$n_d^w = 2.9 \exp \left[1029 \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (16)$$

3.2. Modelo 1D en el ánodo en la dirección transversal de la pila

Como mencionamos en el apartado 2.1, vamos a partir de las ecuaciones del modelo 3D.

En nuestra modelización, vamos a imponer una condición de velocidad uniforme en la dirección "y" de la pila, por lo que las ecuaciones de Navier Stokes se satisfacen automáticamente debido a que nuestro gradiente de velocidades es cero. Nuestro principal interés se centra en la solución del campo de concentraciones.

3.2.1. Distribución del metanol en el ánodo:

Considerando que, nuestro problema es unidimensional, partiendo de la ecuación (9) tendremos que:

$$\frac{\partial(u C_m)}{\partial y} = D_m^{eff} \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} \quad (17)$$

Pero, como nuestra velocidad es constante en esa dirección, la ecuación (17) será escrita como:

$$u \cdot \frac{\partial C_m}{\partial y} = D_m^{eff} \cdot \frac{\partial^2 C_m}{\partial y^2} \quad (18)$$

3.2.2. Condiciones de contorno:

Las condición de contorno en la ecuación (11) de paredes no permeables se sigue manteniendo y cumpliendo en nuestro modelo. La condición de contorno de la ecuación (12) será aplicable para la resolución del problema en la dirección de avance por el canal y la ecuación (13) se satisface también porque mantenemos nuestro misma simetría en la resolución del problema. Estas condiciones están orientadas a la resolución del campo de velocidades, pero nuestro principal interés en este proyecto es resolver el campo de concentraciones de la pila.

La condición de contorno a la interfaz catalizador / capa de difusión de gases del ánodo, donde definimos el flujo molar de metanol, ecuación (14), quedará de la forma:

$$\left(u_y C_m - D_m^{eff} \frac{\partial C_m}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = N_m \quad (19)$$

Y el consumo de metanol por la reacción anódica y la velocidad, de la ecuación (15):

$$u_y|_{y=0} = \left(n_d^w + \frac{1}{6} \right) \frac{i}{F} \frac{W_w}{\rho} \quad (20)$$

La resolución del problema no es analítica, y para resolverlo de manera numérica tendremos que reescribir las ecuaciones y emplearlas de otra forma más fácil de trabajar, como se ve en los apartados siguientes.

3.2.3. Trasferencia másica del metanol en la capa de difusión de gases del ánodo:

A través de la capa de difusión de gases, el metanol es transportado por difusión y convección [5]:

$$N_m = -D_{m,agd}^{eff} \frac{dC_m}{dy} + y_m N_T \quad (21)$$

Donde y_m es la fracción molar de metanol, y N_T es el flujo total.

$$y_m = \frac{C_m}{C_w + C_m} \cong \frac{C_m}{C_w} = \frac{W_w C_m}{\rho_w} \quad (22)$$

Combinando las ecuaciones (21) y (22), obtenemos:

$$N_m = -D_{m,agd}^{eff} \frac{dC_m}{dy} + \frac{W_w C_m}{\rho_w} N_w \quad (23)$$

Donde $N_w = n_d^w \frac{i}{F}$

Asumiendo $D_{m,agd}^{eff}$ y ρ_w constantes, la ecuación (23) puede ser integrada obteniendo:

$$N_m = \frac{C_{m,agd} \exp(v^d/k^d) - C_{m,acl}}{\exp(v^d/k^d) - 1} v^d \quad (24)$$

Donde:

$$v^d = \frac{W_w}{\rho_w} n_d^w \frac{i}{6F} \quad (25)$$

$$k^d = \frac{D_{m,agdl}^{eff}}{\delta_{agdl}} \quad (26)$$

Considerando también la ecuación de convección entre ach y agdl:

$$N_m = h_a(C_{m,ach} - C_{m,agdl}) \quad (27)$$

Despejando de (27) el valor de la concentración de metanol en agdl, e introduciéndolo en(24), llegamos a:

$$N_m = \frac{C_{m,ach} \exp(v^d/k^d) - C_{m,acl}}{(1 + v^d/h_a) \exp(v^d/k^d) - 1} v^d \quad (28)$$

Para evitar posibles indeterminaciones cuando $v^d \rightarrow 0$, realizamos el siguiente cambio:

$$N_m = \frac{C_{m,ach} \exp(v^d/k^d) - C_{m,acl}}{\frac{\exp(v^d/k^d) - 1}{v^d} + \frac{\exp(v^d/k^d)}{h_a}} \quad (29)$$

Donde la expresión: $\frac{\exp(v^d/k^d) - 1}{v^d} \rightarrow \frac{1}{k^d}$ cuando $v^d \rightarrow 0$

3.2.4. Convección en el ánodo:

En la formulación hacemos referencia a un parámetro convectivo en el ánodo, cuando nuestro combustible pasa del canal hacia la capa de difusión de gases. Es el causante de la disminución en la concentración de entrada en la capa de difusión de gases. Pero el valor del coeficiente de convección no es constante, hay que determinarlo a partir de una analogía con la convección térmica [7].

$$q = h(T_1 - T_2) \quad (30)$$

Vamos a hacer una suposición para utilizar una correlación para la capa límite térmica desacoplada con el campo de velocidades sobre una placa plana, por ellos sabemos que:

$$\frac{Nu(x)}{\sqrt{Re}} = f(x, Pr) \quad (31)$$

Que nos relaciona de cierta forma el campo térmico y el campo de velocidades. Donde Pr es el número de Prandtl:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (32)$$

Además:

$$Nu(x) = \frac{\alpha(x) \cdot l}{\lambda} \quad (33)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia de calor:

$$\alpha = \frac{q_w}{(T_w - T_\infty)} \quad (34)$$

A partir de (33) y (34) el Nussel nos quedará:

$$Nu(x) = \frac{q_w(x) \cdot l}{(T_w - T_\infty) \cdot \lambda} \quad (35)$$

Usando (31) y (35) llegamos a que:

$$q_w(x) = \frac{f(x, Pr) \cdot \sqrt{Re} \cdot (T_w - T_\infty) \cdot \lambda}{l} \quad (36)$$

La ecuación anterior toma una cierta similitud a una ecuación de transferencia de calor convectiva, citada en la ecuación (30), es decir, un parámetro térmico multiplicando a una diferencia de temperaturas, por ello podemos considerar que:

$$h = f(x, Pr) \cdot \frac{\sqrt{Re} \cdot \lambda}{l} \quad (37)$$

Ahora utilizaremos la analogía entre un coeficiente de convección másico y un coeficiente de convección térmico, lo cual postula que:

$$h_m = \frac{h}{\rho \cdot c_p \cdot Le^{1-n}} \quad (38)$$

Donde Le es el número de Lewis, que refleja el cociente adimensional entre el coeficiente de transferencia de calor y la difusividad térmica:

$$Le = \frac{\alpha}{D} \quad (39)$$

Típicamente $n = 1/3$

Entonces a partir de (37), (38) y (39) obtenemos:

$$h_m = \frac{f(x, Pr) \cdot \lambda}{l \cdot \rho \cdot c_p \cdot \alpha^{1-n}} \cdot \sqrt{Re} \cdot D^{1-n} \quad (40)$$

Esta ecuación depende de distintos factores dependientes de las condiciones del fluido, por ello, en lugar de determinar cada parámetro, haremos un cálculo proporcional a partir de valores de referencia, por ello tendremos:

$$\frac{h_m}{h_{mref}} = \sqrt{\frac{Re}{Re_{ref}}} \cdot \left(\frac{D}{D_{ref}} \right)^{1-n} \quad (41)$$

Además sabemos que:

$$Re = \frac{U \cdot l}{\nu} \quad (42)$$

Entonces:

$$\frac{Re}{Re_{ref}} = \frac{U}{U_{ref}} \quad (43)$$

Usando (43) en (41) nos queda:

$$\frac{h_m}{h_{mref}} = \left(\frac{U}{U_{ref}} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{D}{D_{ref}} \right)^{2/3} \quad (44)$$

El valor del parámetro de convección que utilizaremos de referencia en nuestro modelo será el aplicado en el modelo para una concentración de metanol de 0.5M, con una velocidad de entrada de 1 mm/s y trabajando a 80°C. Usamos ese valor ya que nos produce los mejores resultados.

3.2.5. Balance de masa de metanol en la capa catalítica del ánodo:

El metanol que llega a la capa de catalizador del ánodo por convección y difusión desde la capa de soporte de ánodo debe ser igual a la cantidad de metanol consumido en la capa de catalizador por la reacción, además de la densidad de flujo molar de metanol que penetra a través de la membrana, según:

$$N_m = \frac{i}{6F} + N_{cross} \quad (45)$$

Donde N_{cross} es el flujo del metanol que no consigue reaccionar y atraviesa la membrana hasta llegar al cátodo, donde reacciona con el oxígeno.

3.2.6. Crossover del metanol:

El transporte de metanol través de la membrana es impulsado por difusión molecular, gradiente de presión y arrastre electro-osmótico. Sin embargo, el efecto del gradiente de presión suele ser pequeño y puede despreciarse en la primera aproximación. Entonces, suponiendo que la difusión de Fick para el metanol en la membrana, el flujo molar de metanol se puede escribir como:

$$N_{cross} = n_d^m \frac{i}{F} - D_{m,mem}^{eff} \left. \frac{dC_m}{dy} \right|_{mem} \quad (46)$$

Donde n_d^m es el coeficiente de arrastre electrosmótico del metanol, definido como el número de moléculas arrastradas por un ion de hidrógeno moviéndose en la membrana, y $D_{m,mem}^{eff}$ es el coeficiente de difusión efectiva del metanol en la membrana y se puede considerar que es independiente de la concentración de metanol debido a las bajas concentraciones con las que vamos a trabajar. Ambos parámetros vienen definidos por:

$$n_d^m = \frac{W_w}{\rho_w} n_d^w C_{m.acl} \quad (47)$$

$$D_{m,mem}^{eff} = 4.9 \cdot 10^{-10} \exp \left[2436 \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (m^2 s^{-1}) \quad (48)$$

Debido a la rápida oxidación de metanol en el cátodo, la concentración de metanol resultante a la capa de catalizador del cátodo $C_{m.ccl}$ es muy pequeña, y se puede considerar que es cero en la primera aproximación. En consecuencia, el flujo difusivo de metanol se puede aproximar como:

$$-D_{m,mem}^{eff} \frac{dC_m}{dy} \Big|_{mem} \approx D_{m,mem}^{eff} \frac{C_{m.acl}}{\delta_{mem}} \quad (49)$$

El efecto del crossover es perjudicial para la pila, ya que se trata de combustible que no se consume de manera correcta, por lo que genera pérdidas de densidades de corriente llamadas parásitas.

3.3. Modelo 1D en el cátodo en la dirección transversal de la pila

Como mencionamos en 2.1, podemos hacer un análisis en el cátodo similar al ánodo, pero su solución es analítica por lo que su modelización 1D otorga resultados muy aceptables.

En este caso, como se trata de oxígeno presente en el cátodo, podemos considerar una velocidad muy inferior. Podemos aceptar que se trata de una velocidad nula, por lo que las ecuaciones se simplifican enormemente.

No es relevante la aplicación de las ecuaciones de Navier Stokes ya que no tenemos un campo de velocidades que resolver. Centraremos, al igual que en el ánodo, a resolver el campo de concentraciones.

3.3.1. Distribución de oxígeno:

Considerando que, nuestro problema es unidimensional y que las velocidades son nulas, partiendo de la ecuación (9) tendremos que:

$$0 = D_{O_2}^{eff} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} \quad (50)$$

Cuya solución es más fácil de obtener a partir de las condiciones de contorno.

3.3.2. Condiciones de contorno:

La condición de contorno a la interfaz catalizador / capa de difusión de gases del cátodo, donde definimos el flujo molar, en este caso de oxígeno, quedará de la forma:

$$\left(D_{O_2}^{eff} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = N_{O_2} \quad (51)$$

A partir de las ecuaciones (50) y (51), llegamos a que:

$$N_{O_2} = \frac{D_{O_2}^{eff}}{\delta_{cddl}} \cdot (C_{O_2.cddl} - C_{O_2.ccl}) \quad (52)$$

También haremos uso de la ecuación (20) vista más adelante en el punto 3.3.4.

3.3.3. Transporte de O_2 en el cátodo:

En la zona del cátodo tenemos el movimiento del oxígeno principalmente, también tendremos que definir el valor del coeficiente de difusión efectiva del O_2 :

$$D_{O_2, cgd}^{eff} = \epsilon_{cgd}^{1.5} D_{O_2, aire} \quad (53)$$

$$D_{O_2, aire} = D_{O_2, aire}^{ref} \left(\frac{T}{298} \right)^{3/2} \left(\frac{P_{amb}}{P} \right) \quad (54)$$

3.3.4. Balance de masa de O_2 en la capa catalítica del cátodo:

El oxígeno que llega a la capa catalizadora del cátodo o bien se combina con los electrones y protones, o reacciona directamente con el metanol que atraviesa la membrana, para formar agua según las reacciones (2) y (3). En consecuencia, el balance de masa de O_2 en la capa de catalizador del cátodo se puede escribir como:

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} + \frac{3}{2} N_{cross} \quad (55)$$

3.4. Reacciones electroquímicas en la pila

Para que las reacciones tengan lugar en la pila, es necesario consumir parte de la fuerza electromotriz ideal de la pila. Una parte es consumida en el cátodo, otra en el ánodo y otra en los efectos resistivos presentes en la membrana.

3.4.1. Ecuación para la tensión de la pila:

La tensión de la pila V es determinada por:

$$V = E_{cell} - \eta_a - \eta_c - i \frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}} \quad (56)$$

Donde E_{cell} es la fuerza electromotriz ideal de la pila, determinada por:

$$E_{cell} = E_{cell}^0 + (T - T_0) \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{liq} - \frac{\Delta N}{n} \cdot \frac{RT}{P} \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{amb}} \right) \quad (57)$$

Donde:

$$\frac{\Delta N}{n} = -\frac{0.5}{2} \quad (58)$$

η_a η_c son los sobrepotenciales anódico y catódico, respectivamente, y el último término representa la caída óhmica través de la membrana, expresado aquí en términos de la densidad de corriente local i , el espesor de la membrana δ_{mem} y la conductividad iónica de la membrana σ_{mem} supuesta constante, ya que la membrana está completamente hidratado en DMFC de alimentación de líquido.

$$\sigma_{mem} = \sigma_{mem}^0 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (59)$$

Utilizando un valor de referencia σ_{mem}^0 medido a 298K.

3.4.2. Oxidación electroquímica de metanol en el ánodo:

En este estudio, se adopta el modelo cinético Meyers y Newman para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru:

$$i = \delta_{acl} (ai_0)_a \frac{\kappa C_{m.acl} \exp(\eta_a \alpha_a F / RT)}{C_{m.acl} + \lambda \exp(\eta_a \alpha_a F / RT)} \quad (60)$$

Donde δ_{acl} es el espesor de la capa de catalizador del ánodo, a_a es el área efectiva anódica catalizador de superficie por unidad de volumen, $i_{0,a}$ es la densidad de corriente de intercambio de la reacción anódica, $C_{m.acl}$ es la concentración molar de metanol a la capa de catalizador, α_a es el coeficiente de transferencia de ánodo, y κ y λ son dos coeficientes experimentalmente. En la expresión anterior, la densidad de corriente de intercambio de ánodo se da por:

$$i_{0,a} = i_{0,a}^{ref} \exp \left[\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (61)$$

En relación a un término de referencia $i_{0,a}^{ref}$ medido a 353K.

La concentración molar de metanol, $C_{m.acl}$, se asume que es uniforme a través de la capa de catalizador, una condición que es cierta en general debido al pequeño espesor de la capa de catalizador y la alta tasa de transporte de metanol a través de ella.

La ecuación (60) describe la transición de la cinética de primer orden para las concentraciones de metanol bajos y altos sobrepotenciales a una cinética de orden cero para altas concentraciones de metanol y bajos sobrepotenciales. Según Meyers y Newman, la razón de esta transición es que la tasa de oxidación electroquímica de metanol se determina principalmente por la desorción de las moléculas reactivas de la superficie del catalizador, excepto para las concentraciones suficientemente bajas de metanol (es decir, altas densidades de corriente), cuando el transporte difusivo de la superficie del catalizador se convierte en la etapa determinante de la velocidad.

Como consecuencia, el modelo cinético anteriormente también se puede derivar de un simple mecanismo de reacción en dos etapas que representa un paso de potencial independiente lenta de adsorción de metanol en la capa del catalizador, acoplado a un segundo paso con una cinética de Tafel correspondiente a la conversión electroquímica de las especies adsorbidas.

3.4.3.Reducción electroquímica del O_2 en el cátodo:

Vamos a suponer que la reducción electroquímica de oxígeno en el cátodo sigue una cinética de Tafel con primera orden en dependencia de la concentración de oxígeno:

$$i + i_p = \delta_{ccl}(ai_0)_c \frac{C_{O2.ccl}}{C_{O2.ref}} \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c \right) \quad (62)$$

Donde:

$$i_p = 6 F N_{cross} \quad (63)$$

Es la densidad de corriente parásita debido a la permeabilidad de la membrana de metanol, es decir, la corriente que se generaría por el metanol que cruza sobre la membrana, δ_{ccl} es el espesor de la capa de catalizador del cátodo, de a_c es el área de superficie del catalizador catódica efectiva por unidad de volumen, $C_{O_2.ccl}$ es la concentración molar de oxígeno a la capa de catalizador, α_c es el coeficiente de transferencia de cátodo, $i_{0,c}$ es la densidad de corriente de intercambio de la reacción catódica, dado como una función de temperatura dada por:

$$i_{0,c} = i_{0,c}^{ref} \exp \left[\frac{73200}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (64)$$

En relación a un término de referencia $i_{0,c}^{ref}$ medido también a 353K.

3.5. Modelo 1D en la dirección del canal

Hemos realizado esta simulación 1D de la pila, y este método es correcto para cada sitio donde nos posicionemos a través del canal de suministro del combustible, pero ahora tenemos que analizar la otra dirección de interés en nuestro modelo.

Hemos definido como condición inicial la concentración de metanol en el canal, pero éste valor irá decayendo conforme avancemos en el canal, es decir, aplicaremos todo lo anteriormente explicado en cada punto del canal, pero variando las condiciones de entrada.

Por ello, tenemos que definir cómo varía la concentración del canal:

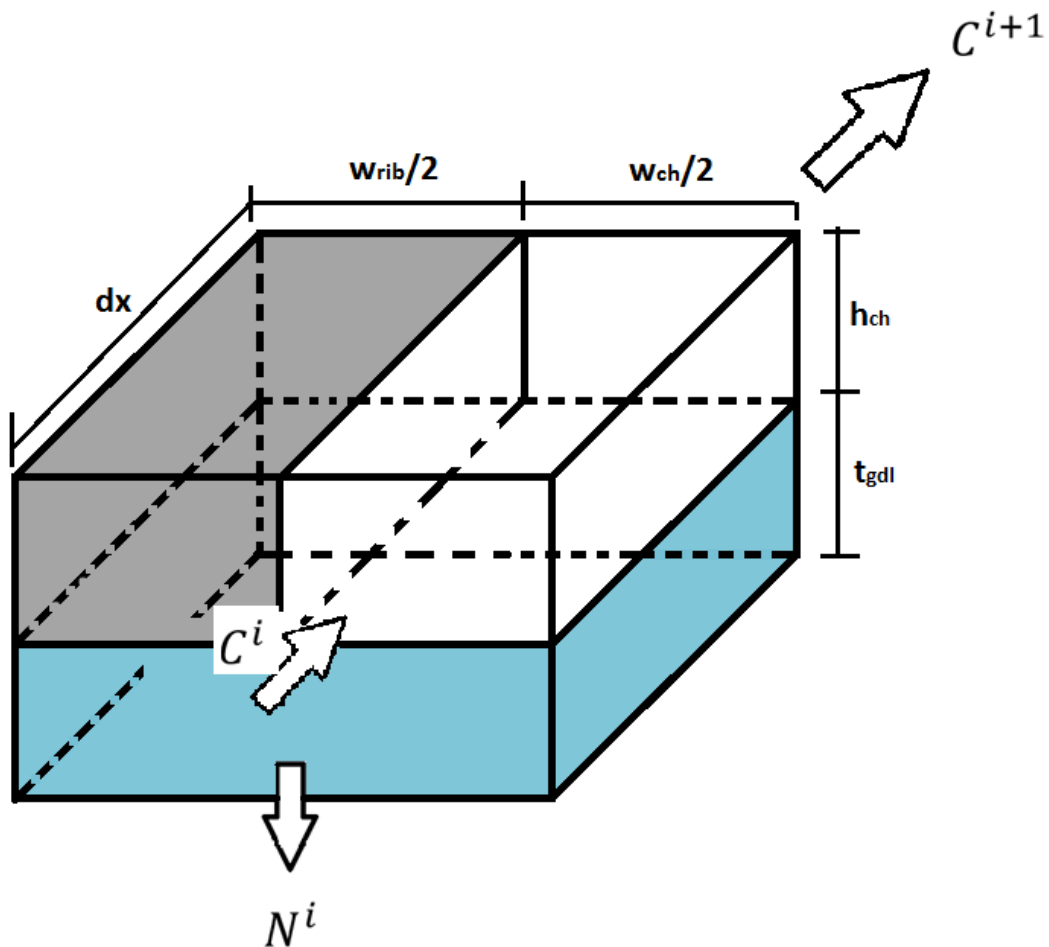


Figura 12: Parte del canal con los flujos de combustible

Dividimos el canal en pequeños volúmenes de longitud dx , y sabemos que a ese volumen ingresa metanol con una concentración C^i y sale con una concentración C^{i+1} . Además se consume la especie por medio de un flujo N^i .

Además el fluido se mueve en el canal a una velocidad U .

Entonces aplicamos un balance de moles de metanol:

$$C^i \cdot h \cdot \frac{W_{ch}}{2} \cdot U = C^{i+1} \cdot h \cdot \frac{W_{ch}}{2} \cdot U + N^i \cdot dx \cdot \frac{W_{ch} + W_{rib}}{2} \quad (65)$$

Así actualizamos en cada paso el valor de la concentración de especies en el canal, pero estamos cometiendo un error ya que no es del todo correcto el área efectiva del flujo molar porque no es constante en toda esa región. La manera de solucionarlo lo veremos a continuación.

3.6. Spatial Smoothing en los canales de flujo

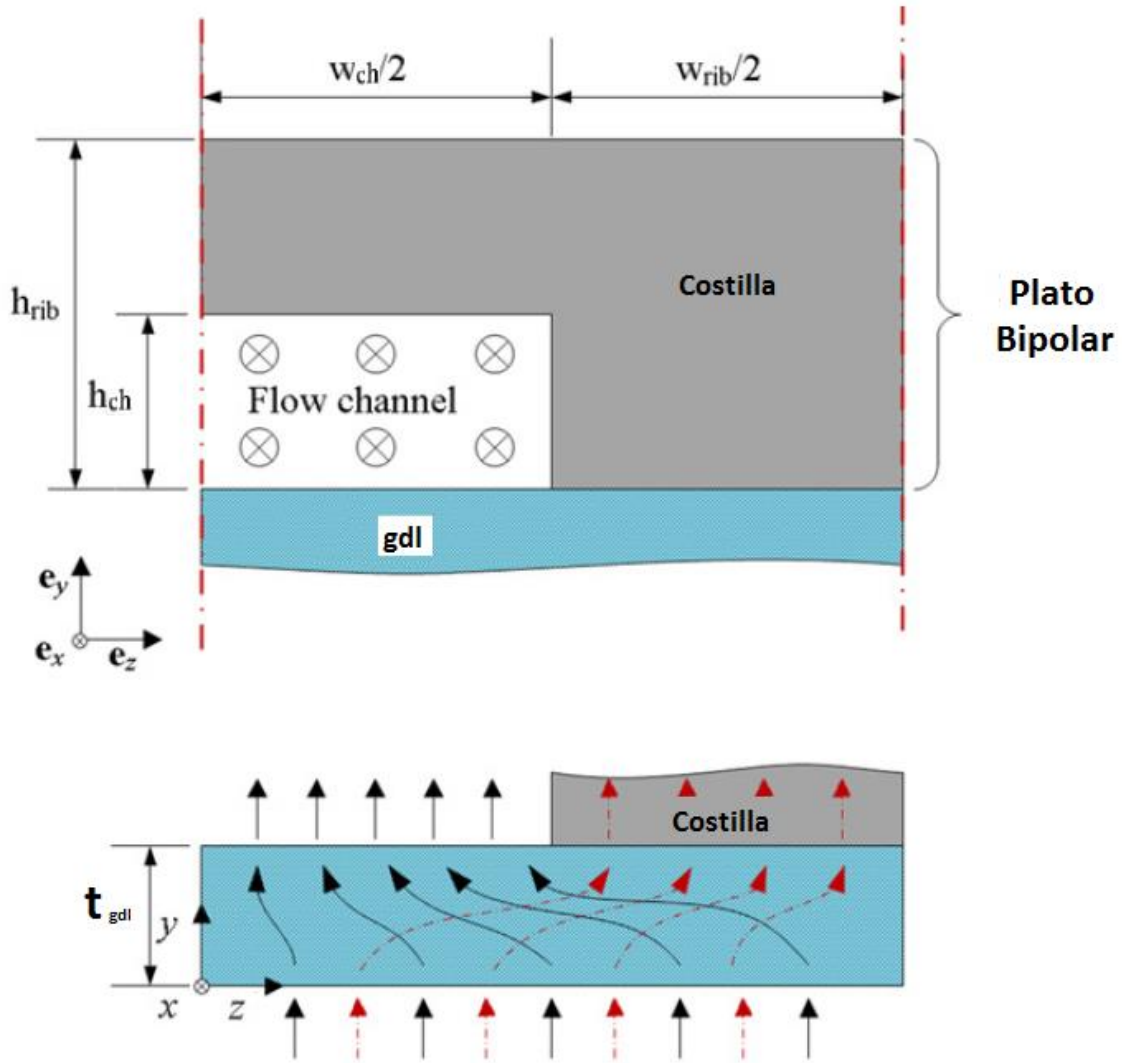


Figura 13: Imagen del movimiento del fluido y la corriente en la capa de difusión de gases y el plato bipolar. [4]

Con el fin de tener en cuenta el impacto de las costillas en los procesos de transporte en la capa de difusión de gases, necesitamos establecer una correlación dependiente de la geometría $\zeta = \zeta(h_{pb}, w_{fc}, w_{rib})$; esto explicaría la diferencia en los caminos de las ecuaciones de transporte.

Buscamos un parámetro que satisfaga la conservación del valor total de metanol en la superficie de la capa catalítica y además tener un valor de flujo constante sobre una superficie efectiva, entonces:

$$\int_0^{(w_{ch}+w_{rib})/2} N_m \Big|_{y=0} dz = N_{m,cl} \cdot \frac{w_{ch} + w_{rib}}{2} \cdot \zeta \quad (66)$$

Partiendo de la información de la bibliografía [4], el valor para $\zeta = \zeta(t_{gdl}, w_{ch}, w_{rib})$ será:

$$\zeta(H_{gdl}, W) = \sum_{i=0}^{i=3} \sum_{j=0}^{j=3-i} k_{ij} H_{gdl}^i W^j \quad (67)$$

El cual es válido para $0.3 \leq W \leq 0.6$ y $0.1 \leq H_{gdl} \leq 0.5$; donde:

$$H_{gdl} = \frac{2 \cdot t_{gdl}}{w_{ch} + w_{rib}} \quad (68)$$

$$W = \frac{w_{ch}}{w_{ch} + w_{rib}} \quad (69)$$

Parámetro	Valor
$k_{00}, k_{01}, k_{02}, k_{03}$	0.1927 , -1.562 , 1.612 , 0.4446
k_{10}, k_{11}, k_{12}	-0.3534 , 9.54 , -4.435
k_{20}, k_{21}	-0.4478 , -7.902
k_{30}	2.02

Tabla 2: Parámetros utilizados en la correlación de suavización espacial [4].

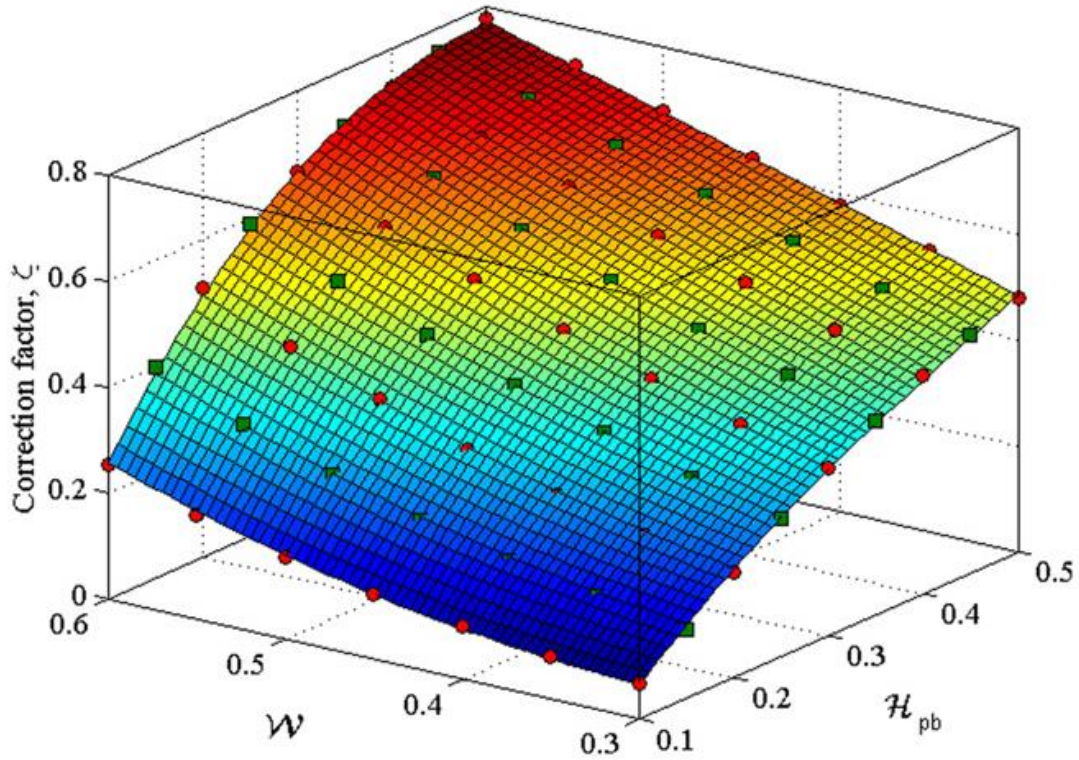


Figura 14: Correlación para el factor de corrección [4]

Ahora podemos introducir directamente $\zeta(H_{gdl}, W)$ en los flujos difusivos de la capa de difusión de gases para las especies.

Para la ecuación de la corriente, la ruta de acceso es ligeramente diferente, puesto que el flujo dejará la capa de difusión de gases a través de la parte sólida del campo de flujo (costillas) y no en el canal de flujo en sí. Por lo tanto, reemplazamos W por $1 - W = w_{rib}/(w_{ch} + w_{rib})$ en la ecuación(67):

$$\xi(H_{pb}, 1 - W) = \sum_{i=0}^{i=3} \sum_{j=0}^{j=3-i} k_{ij} H_{pb}^i (1 - W)^j \quad (70)$$

Entonces nuestros dos nuevos parámetros calculados, $\zeta(H_{gdl}, W)$ y $\xi(H_{pb}, 1 - W)$ serán introducidos de la siguiente manera:

Partiendo de la ecuación (65) tendremos:

$$C^i \cdot h \cdot \frac{w_{ch}}{2} \cdot U = C^{i+1} \cdot h \cdot \frac{w_{ch}}{2} \cdot U + N^i \cdot dx \cdot w_{eff} \quad (71)$$

Donde:

$$w_{eff} = \frac{w_{ch} + w_{rib}}{2} \cdot \zeta(H_{gdl}, W) \quad (72)$$

Y el efecto sobre el término eléctrico, aplicado en el parámetro de la conductividad eléctrica de la membrana, ecuación(59):

$$\sigma_{mem} = \sigma_{mem}^0 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \xi(H_{pb}, 1 - W) \quad (73)$$

4. Proceso de resolución del problema

Aunque el carácter no lineal de las ecuaciones que intervienen en el modelo 1D se opone a una solución analítica del problema, una solución numérica se puede conseguir fácilmente utilizando métodos iterativos.

La forma más simple de calcular el valor de los parámetros en eliminando dependencias, así podemos determinar los valores a partir de unas condiciones de entrada conocidas.

4.1. Situación de la pila en una sección transversal

Para iniciar el proceso, tenemos que resolver el problema de transporte y la electroquímica en el ánodo y en el cátodo, es decir, será necesario determinar el valor de todos los parámetros de la pila.

Serán conocidas las condiciones de entradas del metanol y del oxígeno en nuestra pila, a partir de ello podremos determinar el valor del resto de parámetros. Buscaremos calcular los parámetros en las zonas del ánodo y del cátodo eliminando su dependencia con la concentración en la capa catalítica, haciéndolos depender exclusivamente de la densidad de corriente. Posteriormente calcularemos también el valor de las concentraciones en distintas zonas para completar la información útil.

Ánodo:

Haciendo uso de las ecuaciones (46), (47) y (49), el valor del flujo de crossover será:

$$N_{cross}(i, C_{m.acl}) = \frac{W_w}{\rho_w} n_d^m C_{m.acl} \cdot \frac{i}{F} + D_{m,mem}^{eff} \cdot \frac{C_{m.acl}}{\delta_{mem}} = \left[\frac{W_w}{\rho_w} n_d^m \cdot \frac{i}{F} + \frac{D_{m,mem}^{eff}}{\delta_{mem}} \right] \cdot C_{m.acl} \quad (74)$$

Para abreviar la escritura de constantes, definiremos dos nuevos parámetros independientes:

$$G = \frac{W_w}{\rho_w} n_d^m \cdot \frac{1}{F} \quad (75)$$

$$H_{mem} = \frac{D_{m,mem}^{eff}}{\delta_{mem}} \quad (76)$$

Entonces, el flujo crossover se puede reescribir de la siguiente forma:

$$N_{cross}(i, C_{m.acl}) = [G \cdot i + H_{mem}] \cdot C_{m.acl} \quad (77)$$

En algunos casos utilizaremos la siguiente expresión:

$$Z(i) = [G \cdot i + H_{mem}] \quad (78)$$

Usando (45) y (77), podemos escribir el flujo molar de metanol como:

$$N_m(i, C_{m.acl}) = \frac{i}{6F} + [G \cdot i + H_{mem}] \cdot C_{m.acl} \quad (79)$$

Donde observamos la dependencia de nuestro flujo respecto a la corriente y a la concentración de metanol en acl.

Haciendo uso de la ecuación (29), y combinandola con la ecuación (79) conseguimos perder esa dependencia respecto a $C_{m.acl}$, llegando a la siguiente expresión para el flujo:

$$N_m(i, C_{m.ach}) = \frac{C_{m.ach} \exp(v^d/k^d) + \frac{i}{6FZ}}{\frac{\exp(v^d/k^d) - 1}{v^d} + \frac{\exp(v^d/k^d)}{h_a} + \frac{1}{Z}} \quad (80)$$

Ahora nuestro flujo solo depende de la corriente, y podremos calcular su valor dependiendo del valor de la corriente que maneje.

Para completar la información del metanol, ahora que conocemos el valor del flujo molar, podemos calcular las concentraciones a partir de las ecuaciones (27) y (79):

$$C_{m.agdl}(i, C_{m.ach}) = C_{m.ach} - \frac{N_m}{h_a} \quad (81)$$

$$C_{m.acl}(i, C_{m.ach}) = \frac{N_m - \frac{i}{6F}}{Z} \quad (82)$$

Aparte del metanol, en el ánodo también tenemos presencia del CO_2 , cuyas expresiones son únicamente dependientes de la corriente y de la concentración de CO_2 en el canal:

$$N_{CO_2}(i) = \frac{i}{6F} \quad (83)$$

$$C_{CO_2.agdl}(i, C_{CO_2.ach}) = C_{CO_2.ach} + \frac{N_{CO_2}}{h_a} \quad (84)$$

$$C_{CO_2.acl}(i, C_{CO_2.ach}) = C_{CO_2.ach} + \frac{N_{CO_2}}{H_{CO_2}} \quad (85)$$

Donde:

$$\frac{1}{H_{CO_2}} = \left(\frac{1}{h_a} + \frac{\delta_{agdl}}{D_{CO_2,agdl}^{eff}} \right) \quad (86)$$

Para completar los valores del ánodo y poder realizar el proceso iterativo, necesitamos conocer también el valor del sobrepotencial, por ello reescribimos la ecuación (60):

$$\eta_a(i, C_{m.ach}) = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left[\frac{i}{\delta_{acl}(ai_0)_a \kappa - \lambda \frac{i}{C_{m.acl}}} \right] \quad (87)$$

Cátodo:

Las ecuaciones que rigen el movimiento del oxígeno presente en el cátodo son mucho más fáciles de formular a partir de lo obtenido en el ánodo:

$$N_{O_2}(i, C_{m.ach}) = \frac{i}{4F} + \frac{3}{2}N_{cross} \quad (88)$$

$$C_{O_2.cgdl}(i, C_{O_2.cch}, C_{m.ach}) = C_{O_2.cch} - \frac{N_{O_2}}{h_c} \quad (89)$$

$$C_{O_2.ccl}(i, C_{O_2.cch}, C_{m.ach}) = C_{O_2.cch} - \frac{N_{O_2}}{H_{O_2}} \quad (90)$$

Donde:

$$\frac{1}{H_{O_2}} = \left(\frac{1}{h_c} + \frac{\delta_{cgdl}}{D_{O_2,cgdl}^{eff}} \right) \quad (91)$$

También tendremos que determinar el valor del sobrepotencial en el cátodo, por ello reescribiremos la ecuación (62) de la siguiente forma:

$$\eta_c(i, C_{O_2.cch}, C_{m.ach}) = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[\frac{6FN_m C_{O_2.ref}}{\delta_{ccl}(ai_0)_c C_{O_2.ccl}} \right] \quad (92)$$

Proceso iterativo:

El proceso iterativo se aplicará en la ecuación (56) de la siguiente forma:

$$f(i) = E_{cell} - V - \eta_a(i, C_{m.ach}) - \eta_c(i, C_{O_2.cch}, C_{m.ach}) - i \frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}} \quad (93)$$

Como hemos impuesto un valor para la concentración en el canal, la función anterior solo dependerá de la corriente. Tendremos que determinar un valor para la corriente que consiga que la función anterior sea cero, para ello aplicaremos el método de Newton para ir actualizando el valor de nuestra corriente:

$$i^{new} = i^{old} - \frac{f(i^{old})}{f'(i^{old})} \quad (94)$$

Donde:

$$f'(i) = \frac{d\eta_a}{di} - \frac{d\eta_c}{di} - R \quad (95)$$

$$R = \frac{\delta_{mem}}{\sigma_{mem}} \quad (96)$$

Además, aplicaremos métodos de relajación al método para evitar divergencias.

Ahora que ya son conocidos todos los parámetros de la pila para cada valor de la corriente, podemos iniciar el proceso iterativo, en definitiva, el proceso es el siguiente:

Paso 1: Introducimos el valor real del voltaje de la pila (V).

Paso 2: Damos un valor inicial a la corriente (i).

Paso 3: Calculamos todos los parámetros de la pila (flujos, concentraciones y sobrepotenciales).

Paso 4: Determinamos el valor de $f(i)$.

Paso 5: Vemos si la función se aproxima a cero bajo criterio de nuestras tolerancias.

Paso (6): En caso de que no cumpla las tolerancias, calculamos un nuevo valor de la corriente a partir del método de newton y continuo con el paso 3.

Saldremos del bucle en cuanto tengamos un valor aceptable de la corriente que consiga aproximar correctamente la función $f(i)$ a cero.

Como observamos, en el método de Newton hace falta conocer las derivadas de los sobrepotenciales respecto a la corriente, este desarrollo se encuentra en el anexo.

4.2. Corriente límite en el ánodo

Como mencionamos antes, la corriente está limitada por problemas de transporte, por ello debemos determinar la corriente límite.

Al variar la corriente en nuestra iteración, podemos llegar al caso en el que superemos el valor de la corriente límite, y empezamos a obtener valores complejos para los parámetros, debido a que el valor dentro del logaritmo de la expresión se vuelve negativo por el aumento de la corriente.

El caso límite es cuando el sobrepotencial alcanza su máximo valor, es decir, un valor que tiende al infinito, esto ocurre cuando el denominador en la fracción dentro del logaritmo tiende a cero:

$$\delta_{acl}(ai_0)_a\kappa - \lambda \frac{i}{C_{m.acl}} = 0 \quad (97)$$

$$i = \frac{\delta_{acl}(ai_0)_a\kappa}{\lambda} C_{m.acl} \quad (98)$$

Definimos la siguiente constante:

$$K = \frac{\delta_{acl}(ai_0)_a\kappa}{\lambda} \quad (99)$$

Entonces:

$$i = K \cdot C_{m.acl} \quad (100)$$

Haciendo uso de la ecuación (82):

$$i = \frac{K}{Z} \cdot \left(N_m - \frac{i}{6F} \right) \quad (101)$$

Recordemos que Z y N_m dependen de la corriente, por lo que definimos una función a la cual deberemos calcular el valor de la corriente con la cual la función se vuelve cero:

$$g(i_{lim}) = \frac{K}{Z(i_{lim})} \cdot \left(N_m(i_{lim}) - \frac{i_{lim}}{6F} \right) - i_{lim} \quad (102)$$

El valor de la corriente límite es muy difícil calcular por métodos matemáticos, por eso recurrimos a MATLAB para que nos calcule dicho valor, utilizando el comando "fsolve".

4.3. Situación de la pila en dirección del canal

A partir de la ecuación (71) llegamos a que

$$C^{i+1} = C^i - \frac{N^i \cdot dx}{h \cdot U} \cdot \left(\frac{w_{eff}}{w_{ch}/2} \right) \quad (103)$$

Realizaremos una actualización de la concentración de especies en cada cambio de segmento de canal.

4.4. Constantes físicas, de transporte, cinéticas y parámetros de diseño

En la formulación aparece una serie de parámetros que afectan al funcionamiento de la pila, algunos valores son obtenidos de la bibliografía.

Parámetro	Descripción física	Valor
F	Constante de Faraday	96485 C mol^{-1}
R	Constante universal de los gases	$8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
W_m	Peso molecular del metanol	$0.032 \text{ kg mol}^{-1}$
W_w	Peso molecular del agua	$0.018 \text{ kg mol}^{-1}$
$D_{O_2,air}^{ref}$	Difusividad del O_2 en el aire a 298 K	$2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$X_{O_2,amb}$	Fracción molar de O_2 en el canal del cátodo	$0.21(air)/(O_2 \text{ puro})$
$C_{O_2,amb}$	Concentración molar en el canal del cátodo	$X_{O_2,amb} P_{amb} / RT$
$C_{O_2,ref}$	Concentración molar de O_2 de referencia	$0.21 P_0 / RT \text{ mol m}^{-3}$
P_0	Presión de referencia para $C_{O_2,ref}$	10^5 Pa
P_{amb}	Presión ambiental	$1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
α_a	Coeficiente de transferencia del ánodo	0.5
α_c	Coeficiente de transferencia del cátodo	1.2
a_a	Área catalítica del ánodo por unidad de volumen	$6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$
a_c	Área catalítica del ánodo por unidad de volumen	$6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$
κ	Constante experimental	$7.5 \cdot 10^{-4}$
λ	Constante experimental	$2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$
$i_{0,a}^{ref}$	Densidad de corriente de intercambio en el ánodo a 353 K	94.25 A m^{-2}
$i_{0,c}^{ref}$	Densidad de corriente de intercambio en el cátodo a 353 K	0.04222 A m^{-2}
σ_{mem}^0	Conductividad de la membrana a 298 K	7.3 S m^{-1}
E_{cell}^0	Tensión a circuito abierto a 298 K	1.213 V
$(\partial E / \partial T)_{liq}$	variación de carga de E_{cell}^0 con la temperatura	$-1.4 \cdot 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$

Tabla 3: Constantes físicas, de transporte, cinéticas y parámetros de diseño que participan en el modelo 1D para la acl, mem, ccl, cgdl, cch

5. Análisis de resultados

Tras realizar la programación de la modelización 1+1D en Matlab, conseguimos obtener los resultados para distintas condiciones de nuestra pila, introduciendo unos parámetros de entrada.

Vamos a presentar los resultados de la simulación con unas entradas en particular, y además compararemos estos resultados con los obtenidos en el modelo 3D obtenido por Fluent [3].

Compararemos nuestros resultados con los de la bibliografía ya que los resultados ahí presentes están justificados con experimentos reales trabajando a bajas densidades de corriente. Si obtenemos valores aceptables al compararlos, podremos aceptar que también serán correctos en modelos reales.

También presentaremos los resultados obtenidos al aplicar “spatial smoothing” en el cátodo, fenómeno que no fue planteado en el modelo 3D.

Posteriormente discutiremos sobre los resultados obtenidos para comprender el funcionamiento de la pila y los fenómenos que experimenta.

5.1. Presentación de resultados

Como mencionamos, realizaremos un análisis de la simulación 1+1D, una comparación entre el modelo 1+1D y el modelo 3D.

También adicionalmente compararemos con el modelo 1+1D con “spatial smoothing” aplicado en el cátodo y unas tablas con las corrientes límite en los distintos casos

5.1.1. Resultados de la simulación 1+1D:

Realizaremos un análisis de los resultados de la modelización a partir de variar tres parámetros, concentración de entrada de combustible en el canal, temperatura de funcionamiento de la pila y velocidad de entrada del combustible en el canal.

Presentaremos los resultados de la curva de polarización, curva de potencia, densidad de corriente parásita debido al cruce y factor de utilización de combustible, en función de la densidad de corriente de la pila.

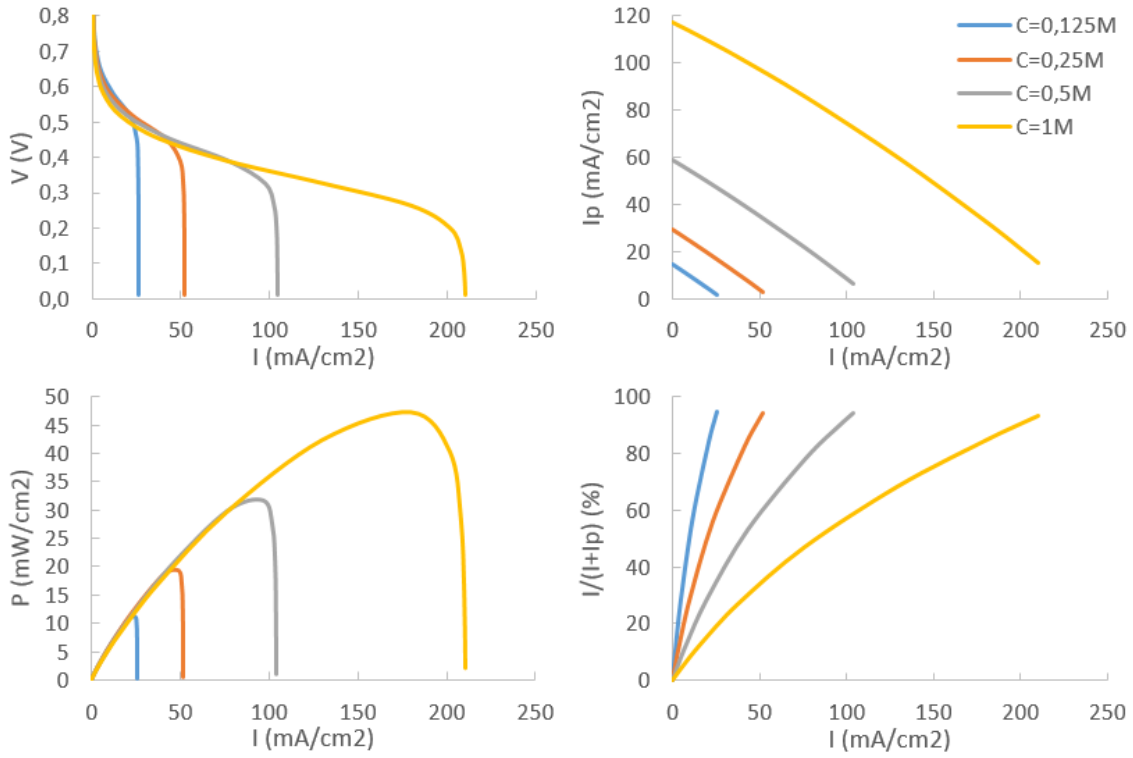


Figura 15: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125\text{M}$, 0.25M , 0.5M y 1M . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).

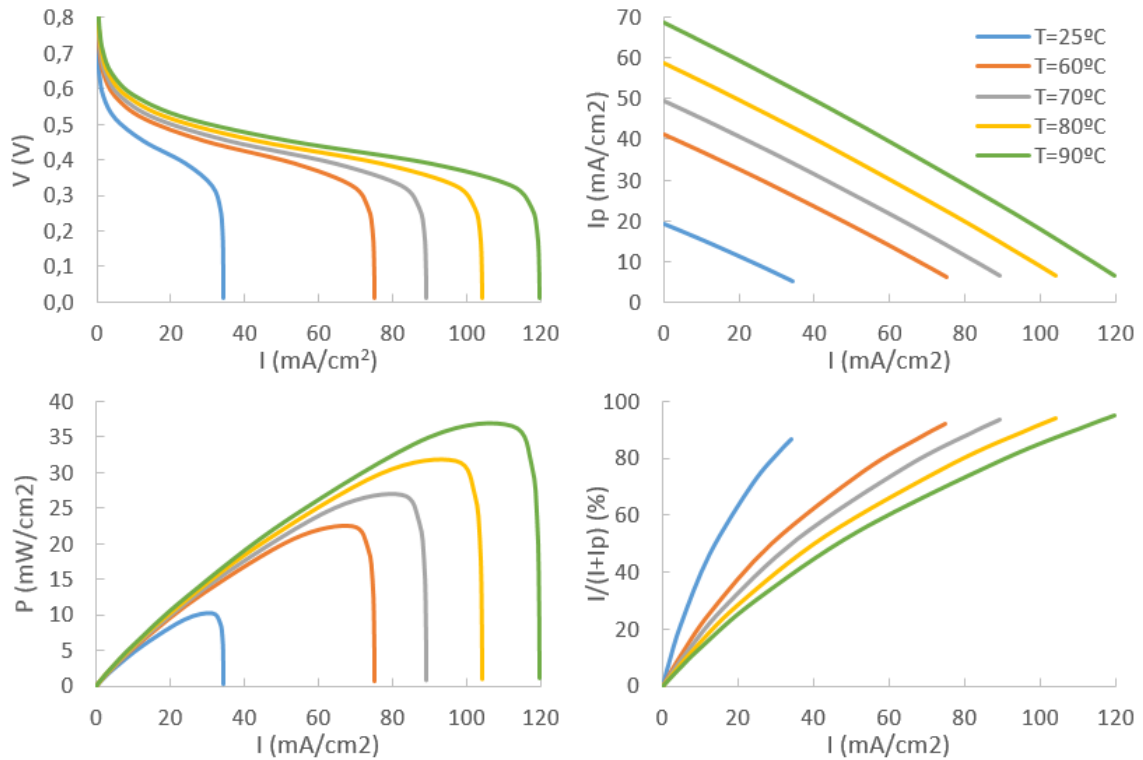


Figura 16: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $C_{in}=0.5\text{M}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}\text{C}$, 60°C , 70°C , 80°C y 90°C . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).

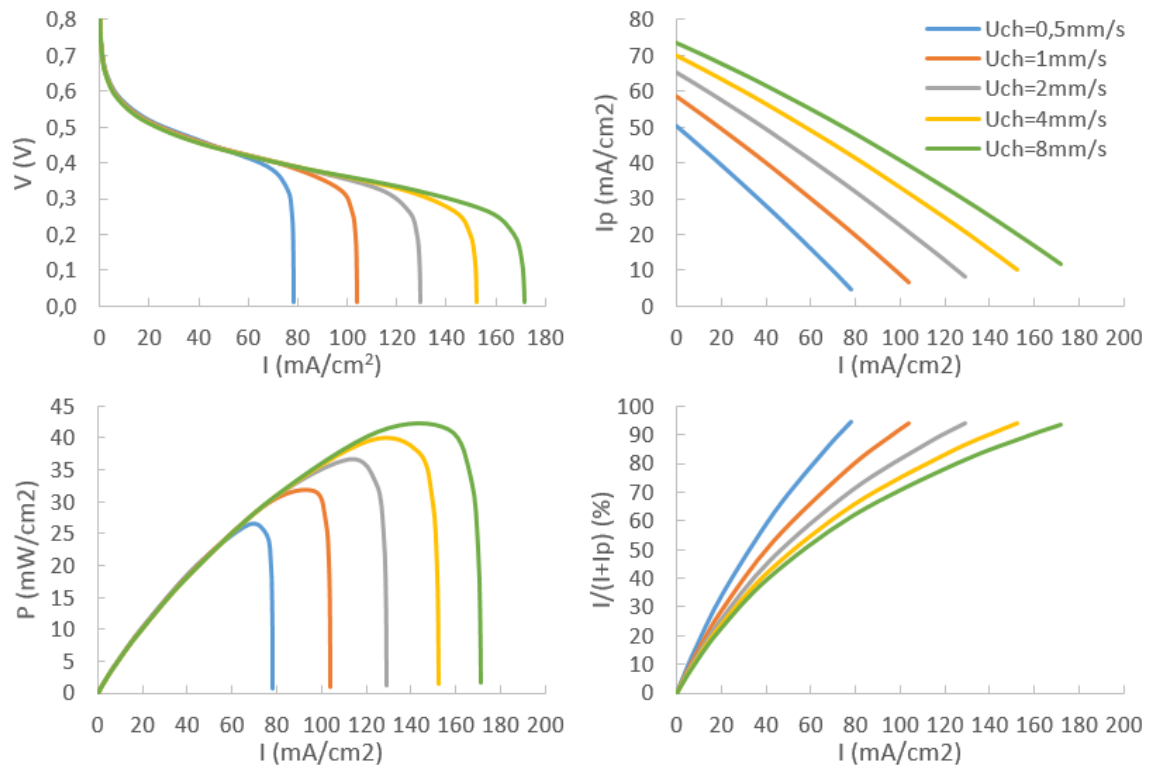


Figura 17: Modelo 1+1D: Resultados correspondientes a $C_{in}=0.5M$, $T=80^\circ\text{C}$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5\text{mm/s}$, 1mm/s , 2mm/s , 4mm/s y 8mm/s . Curva de polarización (superior izquierda), curva de potencia (inferior izquierda), densidad de corriente parásita debido al cruce (superior derecha), y la utilización de combustible (inferior derecha).

5.1.2. Comparación del modelo 1+1D con el modelo 3D:

Analizaremos una comparación entre las curvas de polarización y curvas de potencia obtenidas por la modelización 1+1D (líneas continuas) y la modelización 3D en Fluent (líneas discontinuas).

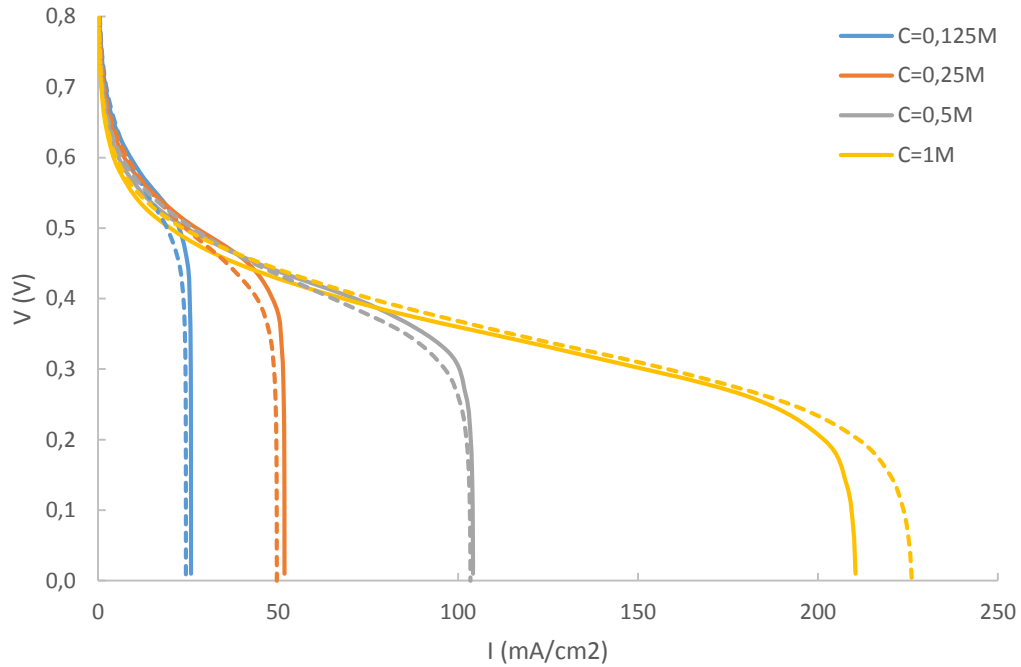


Figura 18: Curvas de polarización a $T=80^{\circ}C$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125M$, $0.25M$, $0.5M$ y $1M$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

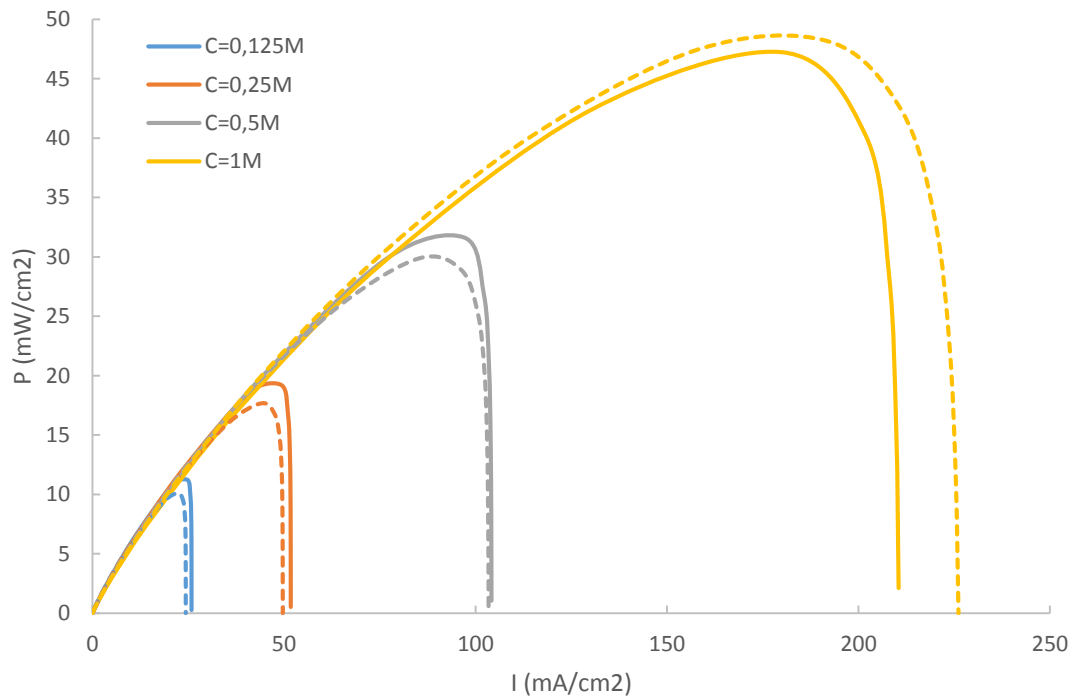


Figura 19: Curvas de potencia a $T=80^{\circ}C$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125M$, $0.25M$, $0.5M$ y $1M$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

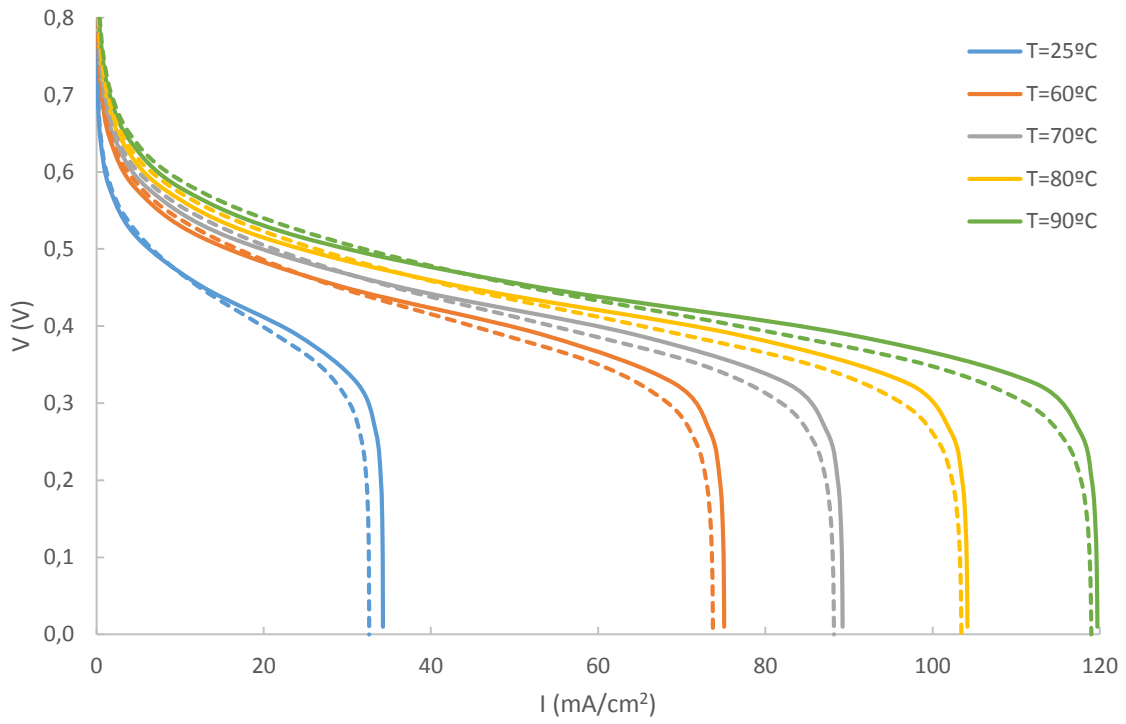


Figura 20: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

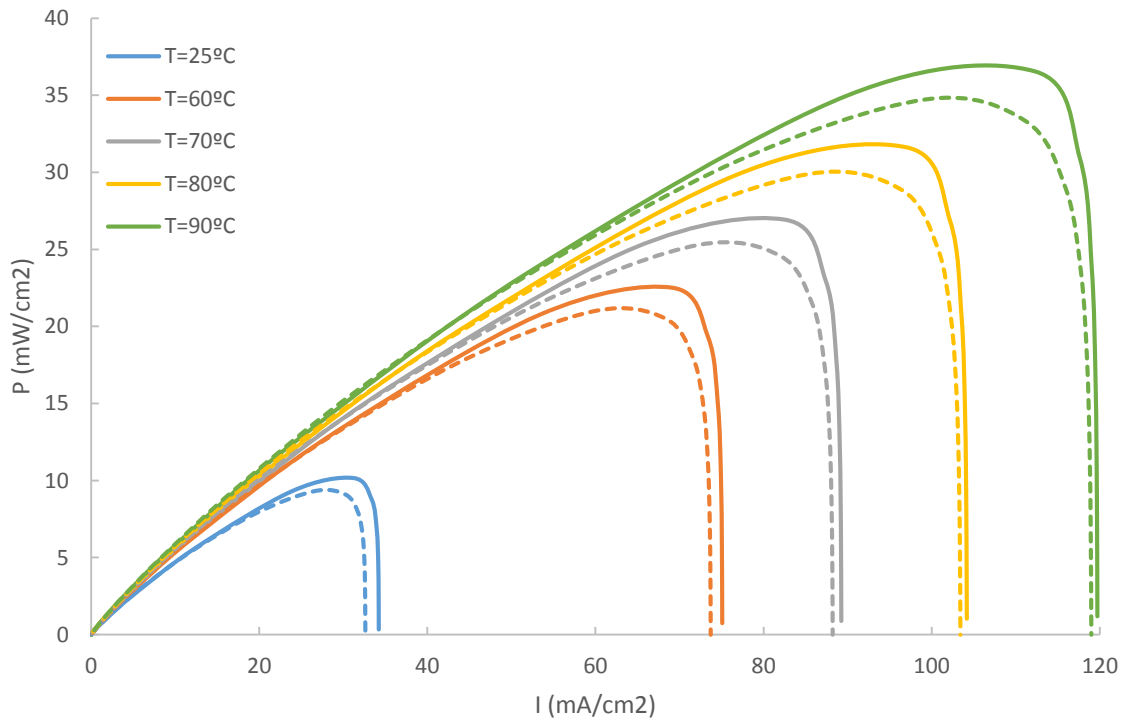


Figura 21: Curvas de potencia a $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1mm/s$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

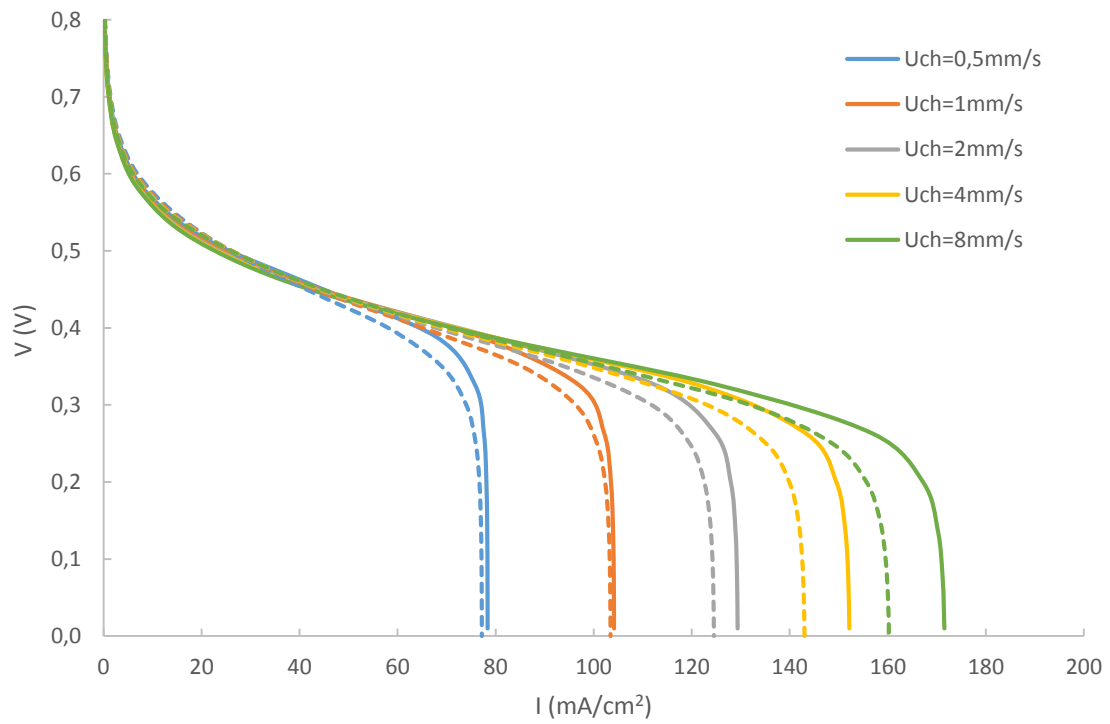


Figura 22: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $T=80^\circ C$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5\text{mm/s}$, 1mm/s , 2mm/s , 4mm/s y 8mm/s . Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

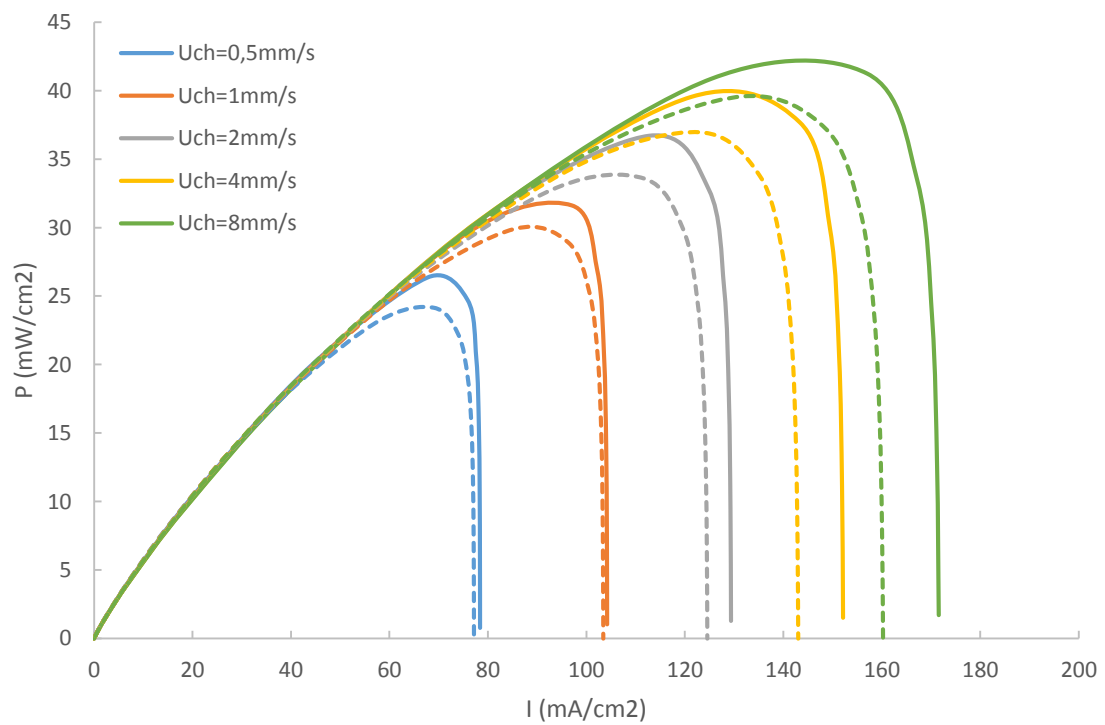


Figura 23: Curvas de potencia a $C_{in}=0.5M$, $T=80^\circ C$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5\text{mm/s}$, 1mm/s , 2mm/s , 4mm/s y 8mm/s . Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas).

5.1.3. Comparación del modelo 1+1D con un modelo 1+1D aplicando “spatial smoothing” en el cátodo:

Analizaremos también una comparación entre las curvas de polarización obtenidas por la modelización 1+1D sin “spatial smoothing” aplicado en el cátodo (líneas continuas) y la modelización 1+1D con “spatial smoothing” aplicado en el cátodo (líneas discontinuas). Los resultados varían muy poco al aplicarlo.

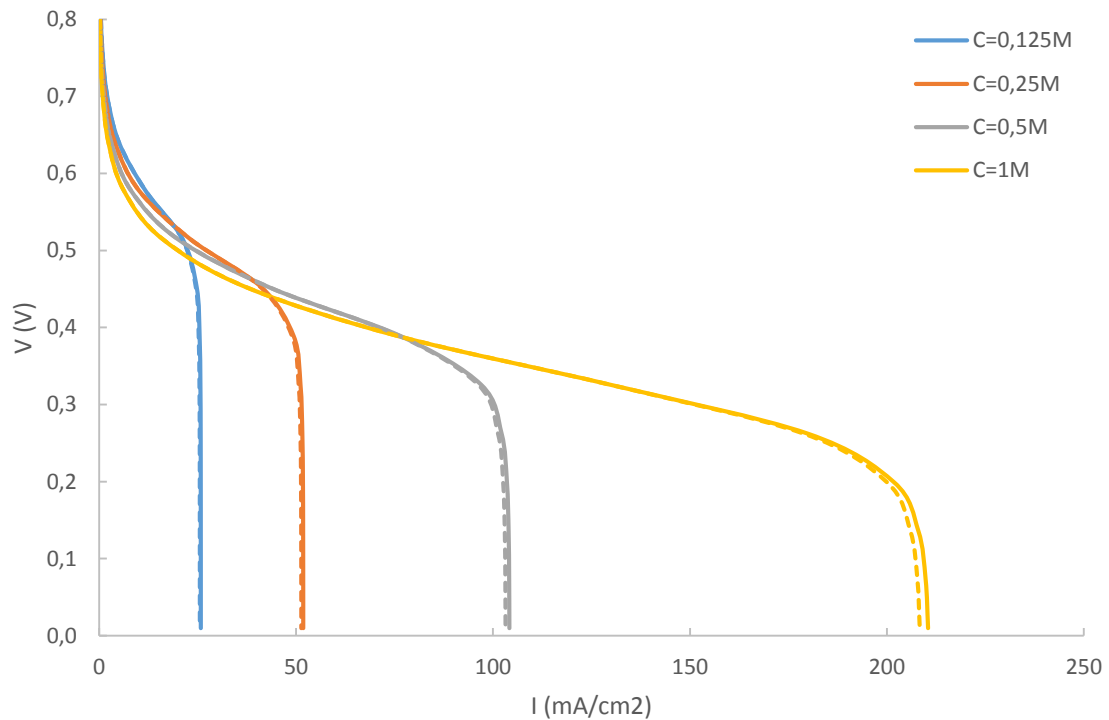


Figura 24: Curvas de polarización a $T=80^{\circ}\text{C}$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes concentraciones: $C_{in}=0.125\text{M}$, 0.25M , 0.5M y 1M . Modelo 1+1D sin smoothing (líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing (líneas discontinuas).

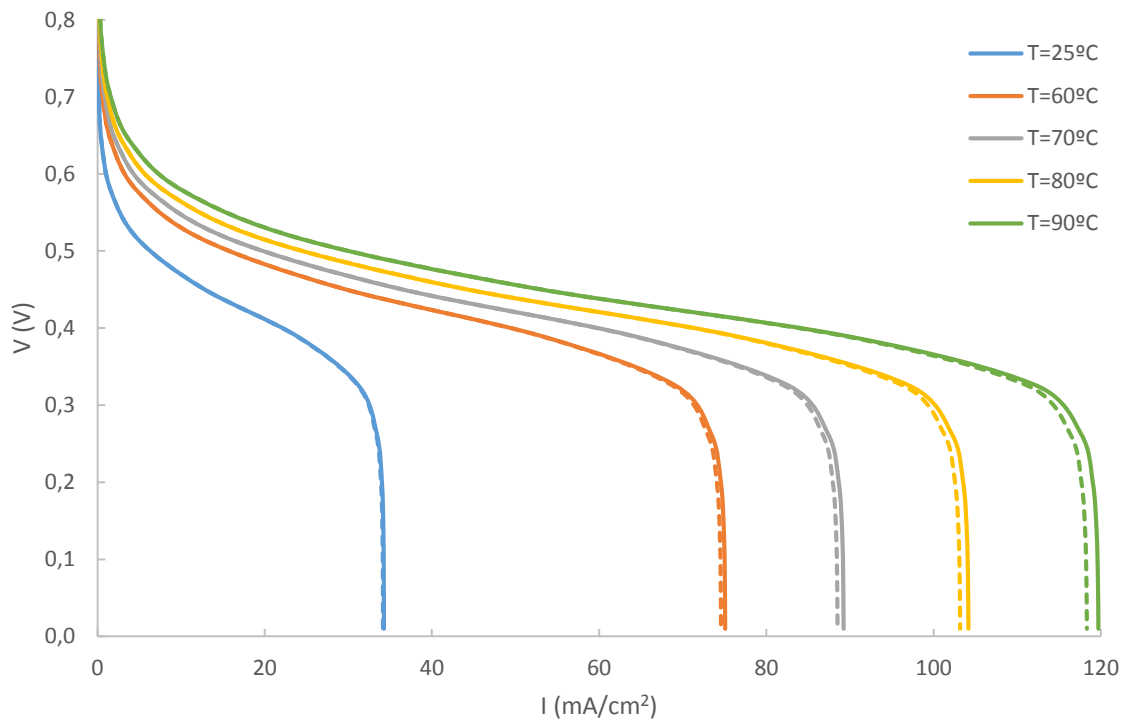


Figura 25: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1\text{mm/s}$ y diferentes temperaturas: $T=25^{\circ}\text{C}$, 60°C , 70°C , 80°C y 90°C . Modelo 1+1D sin smoothing (líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing (líneas discontinuas).

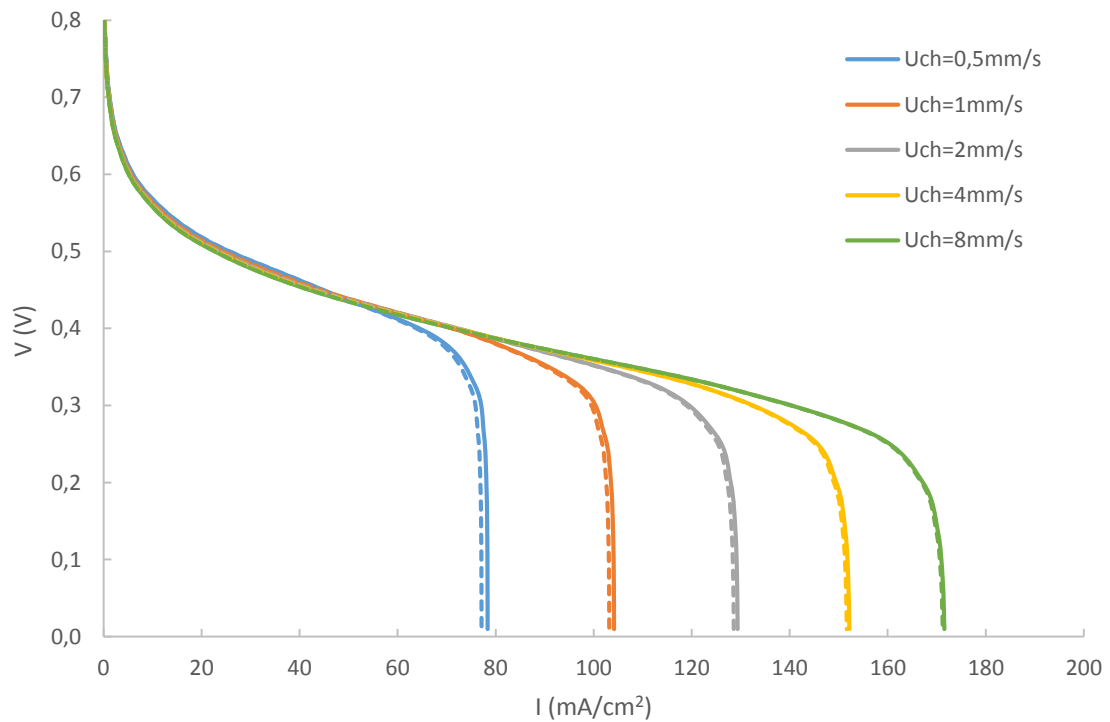


Figura 26: Curvas de polarización a $C_{in}=0.5M$, $T=80^{\circ}\text{C}$ y diferentes velocidades de entrada: $U_{in}=0.5\text{mm/s}$, 1mm/s , 2mm/s , 4mm/s y 8mm/s . Modelo 1+1D sin smoothing (líneas continuas) y Modelo 3D con smoothing (líneas discontinuas).

5.1.4. Corrientes límite de los modelos:

Otro dato interesante en el modelo, son los resultados en las corrientes límite en cada caso.

$C_{in} (M)$	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D con "spatial smoothing" en el cátodo	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 3D
0.125	25.82	25.58	24,35
0.25	51.80	51.30	49,65
0.5	104.18	103.17	103,43
1	210.47	208.35	226.12

Tabla 4: Corriente límite obtenida variando la concentración de entrada para $T=80^{\circ}C$, $U_{in}=1mm/s$

$T (^{\circ}C)$	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D con "spatial smoothing" en el cátodo	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 3D
25	34,24	34.13	32,63
60	75.09	74.57	73,72
70	89.24	88.51	88,21
80	104.19	103.17	103,43
90	119.71	118.35	118,99

Tabla 5: Corriente límite obtenida variando la temperatura de funcionamiento para $C_{in}=0.5M$, $U_{in}=1mm/s$

$U_{in} (mm/s)$	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 1+1D con "spatial smoothing" en el cátodo	$i_{lim} (mA/cm^2)$ Modelo 3D
0.5	78.37	77.13	77,16
1	104.19	103.17	103,43
2	129.36	128.61	124,57
4	152.14	151.63	143,044
8	171.55	171.23	160,25

Tabla 6: Corriente límite obtenida variando la velocidad de entrada para $C_{in}=0.5M$ y $T=80^{\circ}C$

5.2. Discusión

En los resultados, observamos una correcta forma en las curvas de polarización, con las 3 zonas correctamente distinguidas: Caída de potencial por activación, zona óhmica y la zona de pérdida por transporte de masa.

Esto nos confirma una correcta programación de la pila y la coherencia en las ecuaciones aplicadas.

Observamos que, según aumentamos la concentración de metanol en la entrada del canal, nuestra curva de polarización alcanza mayores densidades de corriente como se aprecia en la Figura 15, lo que nos proporciona mayores prestaciones.

Lo mismo ocurre al aumentar la temperatura de funcionamiento como se aprecia en la Figura 16, pero sin llegar a temperaturas superiores a 100°C, para evitar mezcla de fases en las distintas capas.

Además al aumentar la velocidad de entrada del metanol, también conseguimos abarcar un mayor rango de densidad de corriente, véase Figura 17.

Estos resultados son muy similares a los obtenidos en la simulación 3D en Fluent, con las mismas tendencias según las modificaciones de concentración, temperatura y velocidad de entrada del fluido.

Pero al comparar los resultados de las curvas de polarización entre las distintas simulaciones, vemos ciertas diferencias.

En las curvas con temperatura y velocidad de entrada constante (Figura 18), observamos que a bajas concentraciones tenemos resultados muy próximos a los obtenidos en la simulación 3D. Pero en el caso de concentración igual a 1M, nuestra corriente límite alcanza valores inferiores. En cuanto a las curvas de potencia (Figura 19), obtenemos un error de potencia máxima del 10%, apreciado en el caso de mayor concentración.

Las curvas donde variamos la temperatura manteniendo el resto de parámetros constante, tanto en las curvas de polarización (Figura 20) como en las curvas de potencia (Figura 21) tienen una mayor similitud con las obtenidas con la modelización 3D, es el mejor caso entre los 3 estudiados.

En el caso donde variamos la velocidad de entrada del combustible (Figura 17), los resultados a altas velocidades tienen mayores diferencias a los obtenidos en la simulación 3D, las corrientes límites son más distintas cuanto mayor es la velocidad y obtenemos errores de máxima potencia en torno al 13%.

Las posibles diferencias en los distintos casos pueden ser debido a temas de transporte, ya que al realizar una simplificación en la anchura del canal y la costilla para considerar una concentración uniforme en toda la superficie en un segmento del canal, hemos arrastrado un error en cuanto al transporte del fluido, lo cual solventábamos con un valor del término convectivo en el ánodo.

Aplicando la correlación descrita en el punto 3.5 para variaciones de temperatura y velocidad, logramos solventar de una manera correcta los resultados a variaciones de temperatura, pero en resultados de velocidad aún no obtenemos valores muy aceptados para el parámetro de convección.

En la correlación aplicamos como valor de referencia los valores obtenidos a una concentración de 0.5M, temperatura de 80°C y velocidad de entrada de 1 mm/s. Utilizamos estos valores ya que es la curva más próxima a la del modelo 3D.

Pero nuestra correlación no tiene efectos para cambios de concentración, por ello no podemos modificar el parámetro de convección en el ánodo.

Los resultados de densidad de corriente límite que aparecen en las tablas 4, 5 y 6, nos proporcionan una mayor idea en la diferenciación entre modelos, y podemos observar la gran similitud en los resultados cuando variamos la temperatura.

Observando las curvas de densidad de corriente parásita, obtenemos un predecible resultado, una disminución en cuanto mayor es la corriente de la pila, recordamos que la pila genera una corriente total, y parte de ella se pierde a través de la corriente parásita, y el resto es la corriente aprovechable.

Esto además nos predice los resultados obtenidos en la curva del factor de utilización, un aumento en el aprovechamiento de la corriente según aumentamos la corriente útil.

Analizando en profundidad las curvas de potencia, observamos un crecimiento muy estable, casi lineal, hasta llegar al punto de máxima potencia, esto es debido a que nos movemos en la zona óhmica de la pila donde tenemos un mayor control de la misma. Pero en cuanto nos acercamos hacia la corriente límite, la pila deja de estar estable y la potencia cae drásticamente. Un correcto funcionamiento de la pila se obtiene a valores de la corriente donde nos encontremos en la zona óhmica.

Para el caso con concentración y temperatura constante, variando la velocidad de entrada del metanol en el canal, hemos obtenido, probando manualmente unos valores para el término convectivo, unos mejores resultados:

$U_{in} \text{ (mm/s)}$	$h_a \text{ (m/s)}$ Usando correlación	$h_a \text{ (m/s)}$ Mejor valor
0.5	$0.707 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-5}$
1	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
2	$1.414 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
4	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.65 \cdot 10^{-5}$
8	$2.828 \cdot 10^{-5}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$

Tabla 7: Valores del parámetro convectivo del ánodo obtenido mediante la correlación y el valor que ofrece mejores resultados

Utilizando los valores que nos proporcionan mejores resultados, obtenemos las siguientes curvas comparadas con el modelo 3D en Fluent:

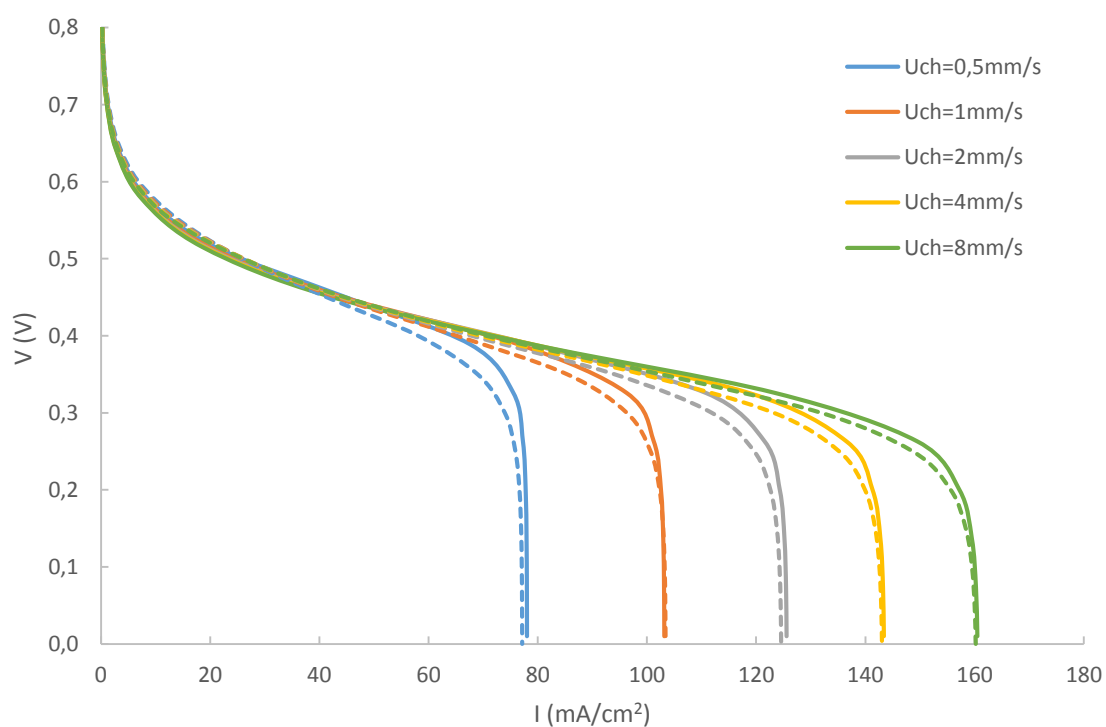


Figura 27: Comparación entre las curvas de polarización obtenidas usando unos mejores parámetros convectivos. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas)

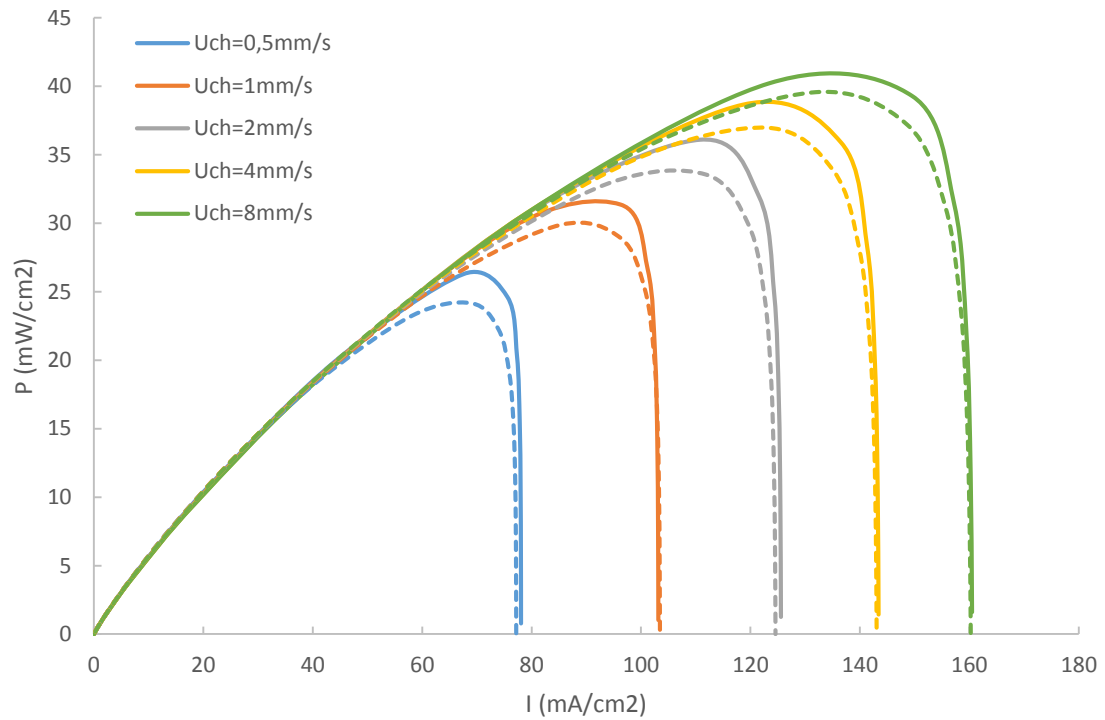


Figura 28: Comparación entre las curvas de potencia obtenidas usando unos mejores parámetros convectivos. Modelo 1+1D (líneas continuas) y Modelo 3D (líneas discontinuas)

Efectivamente observamos unos resultados muy ajustados al modelo 3D, por ello la principal mejora en la simulación es en una correlación para obtener asertivamente el parámetro convectivo. Hemos disminuido el error cometido en la potencia máxima a un valor aproximado de 5%.

Por último, comentar el efecto del “spatial smoothing” en el cátodo es poco relevante en la simulación, la diferencia es poco apreciable en su aplicación.

6. Conclusiones y trabajos futuros

Tras analizar los resultados obtenidos, observamos las diferencias entre la modelización 1+1D y la modelización 3D. Pero pesar de ello, podemos estar contentos con los resultados obtenidos, ya que hemos obtenido una buena aproximación en mucho menos tiempo al empleado utilizando el modelo 3D mediante Fluent.

Como hemos mencionado, las diferencias pueden ser debido a temas de transporte, que es la simplificación menos cuidadosa que hemos llevado a cabo y para corregirlo tenemos que obtener un valor más acertado para la convección.

Además, durante la realización del modelo, hemos concluido qué fenómenos de la pila afectan a cada zona de la curva de polarización, así conseguimos ajustar de una manera más correcta nuestro modelo. Al obtener distintas corrientes límite, observamos que era causado por nuestro parámetro convectivo, y que al variarlo, podíamos ajustar a un mejor resultado el modelo. En el caso de la pendiente de la zona óhmica de la curva, la pendiente de dicha curva depende del valor que usemos en la conductividad de la membrana, que también se ve afectado debido al “spatial smoothing”. También en la zona de pérdidas por activación, concluimos que está afectado por el cátodo, considerando la concentración de oxígeno en dicha zona como principal factor.

En el cátodo no hemos aplicado la suavización espacial (“spatial smoothing”), para aplicar los mismos criterios llevados a cabo en la publicación del modelo 3D [3], pero contrastando resultados, no hay diferencias relevantes en aplicarlo o no.

Como trabajo futuro habría que estudiar detalladamente una correlación más acertada en cuanto a la obtención de la convección en el ánodo para aplicar correctamente la simplificación de la pila.

Como otra mejora futura, podemos implementar esta modelización para flujos multifase, transportes multiespecie y una gestión del calor producido en las reacciones de la pila.

Bibliografía

- [1] R. O'Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals", John Wiley and Sons, 2006.
- [2] F. Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", Elsevier Academic Press, 2005.
- [3] M. Vera, "A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel kinetics", Elsevier, 2007.
- [4] H. Ly, E. Birgersson, M. Vynnycky, "Fuel cell model reduction through the spatial smoothing of flow channels", Elsevier, 2012.
- [5] G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cell anode simulation model", Elsevier, 2006.
- [6] <http://www.cnh2.es/info-h2/pilas-de-combustible/>
- [7] H. Schlichting, K. Gersten, "Boundary Layer Theory" 8th revised and enlarged edition, Springer, 2000.
- [8] K. Scott, W.M. Taama, J. Cruickshank, J. Power Sources 65 (1997) 159-171.
- [9] G. Murgia, L. Pisani, A.K. Shukla, K. Scott, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1231-A1245.
- [10] B.L. García, V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, R.E. White, J. Fuel Cell Sci. Technol. 1 (2004) 43-48.
- [11] Z.H. Wang, C.Y. Wang, J. Electrochem. Soc 150 (2003) A508-A519.
- [12] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney Perry's Chemical Engineers' Hand-book, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [13] F. Incropera, D.P. De Witt, "Fundamentos de transferencia de calor", 4ta edición, 1999

Anexo: Derivadas utilizadas en el proceso iterativo

Como mencionamos en el desarrollo del proceso iterativo, necesitamos conocer el valor de la derivada del sobrepotencial en el ánodo respecto a la corriente:

$$\frac{d\eta_a}{di} = \frac{RT}{\alpha_a F} \left(\frac{1}{i} + \frac{\lambda \cdot \left(C_{m.acl} - i \frac{dC_{m.acl}}{di} \right)}{\left(\delta_{acl}(ai_0)_a \kappa - \lambda \frac{i}{C_{m.acl}} \right) \cdot C_{m.acl}^2} \right) \quad (104)$$

Donde:

$$\frac{dC_{m.acl}}{di} = \frac{\left(\frac{dN_m}{di} - \frac{1}{6F} \right) Z - G \left(N_m + \frac{i}{6F} \right)}{Z^2} \quad (105)$$

$$\frac{dN_m}{di} = \frac{dN_m}{dv^d} \cdot \frac{dv^d}{di} + \frac{dN_m}{dZ} \cdot \frac{dZ}{di} \quad (106)$$

Definiremos los siguiente parámetros para evitar escribir gigantescas expresiones:

$$K_1 = C_{m.ach} \exp(v^d/k^d) + \frac{i}{6FZ} \quad (107)$$

$$K_2 = \frac{\exp(v^d/k^d) - 1}{v^d} + \frac{\exp(v^d/k^d)}{h_a} + \frac{1}{Z} \quad (108)$$

Entonces:

$$N_m = \frac{K_1}{K_2} \quad (109)$$

$$\frac{dN_m}{dv^d} = \frac{\frac{C_{m.ach}}{k^d} \exp(v^d/k^d) \cdot K_2 - \left(\frac{\frac{\exp(v^d/k^d)}{k^d} v^d - \exp(v^d/k^d) + 1}{(v^d)^2} + \frac{\exp(v^d/k^d)}{k^d \cdot h_a} \right) \cdot K_1}{K_2^2} \quad (110)$$

$$\frac{dN_m}{dZ} = \frac{-\frac{i}{6FZ^2} \cdot K_2 + \frac{1}{Z^2} \cdot K_1}{K_2^2} \quad (111)$$

$$\frac{dv^d}{di} = \frac{W_w n_d^w}{\rho_w 6F} \quad (112)$$

$$\frac{dZ}{di} = G \quad (113)$$

También calcularemos la derivada del crossover respecto a la corriente, que será de utilidad en el cátodo:

$$\frac{dN_{cross}}{di} = G \cdot C_{m.acl} + \frac{dC_{m.acl}}{di} Z \quad (114)$$

Al igual que antes, necesitamos también conocer el valor de la derivada del sobrepotencial del cátodo respecto a la corriente, obteniendo:

$$\frac{d\eta_c}{di} = \frac{RT}{\alpha_c F} \left(\frac{\frac{dN_m}{di}}{N_m} - \frac{\frac{dC_{O2.ccl}}{di}}{C_{O2.ccl}} \right) \quad (115)$$

Donde:

$$\frac{dC_{O2.ccl}}{di} = -\frac{1}{H_{O2}} \frac{dN_{O2}}{di} \quad (116)$$

$$\frac{dN_{O2}}{di} = \frac{1}{4F} + \frac{3}{2} \frac{dN_{cross}}{di} \quad (117)$$